

Doktori értekezés

Kémiai metallurgiai módszerek alkalmazása néhány
precipitációs és felülettechnikai rendszerben

Török Tamás István

Miskolc, 2006

MOTTÓ:

"A metallurgist should be a jack of many trades
and a master of some"

(Prof. T. Rosenquist: Principle of Extractive Metallurgy,
2nd Ed., McGraw-Hill, N.Y., 1983)

Török Tamás István, Miskolc, 2006

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	5
2. FÉMEK OLDÁSA ÉS PRECIPITÁCIÓJA	7
2.1. Fémek oldása, oldódása	9
2.2. Fémek, fémvegyületek precipitációja oldatokból	14
2.3. A precipitációt befolyásoló alapvető oldatjellemzők meghatározására, számítására irányuló vizsgálatok	18
2.3.1. Oldatjellemzők koncentráció és hőmérsékletfüggése	19
2.3.2. Oldatsajátságok és a precipitációs folyamat kapcsolata	22
2.4. Precipitációs folyamatokat szabályozó laboratóriumi reaktor fejlesztése	24
2.5. Precipitációs kísérletek hidroxid-termékek laboratóriumi előállítására	29
2.6. Precipitáció híg oldatokból	32
2.6.1. Iszapvisszakeverés és magnézium-oxidos precipitációs kísérletek	32
2.6.2. Kémiai és elektrokémiai redukción alapuló precipitációk	35
2.6.3. A cinkporos kontaktredukció modellje	36
3. KIDOLGOZOTT ÚJ KÖRNYEZETKÍMÉLŐ ELJÁRÁSOK, MÓDSZEREK	41
3.1. Ózozott bádoghulladék oldási modellje és újrahasznosításának vizsgálata	41
3.2. Cinktartalmú acélhulladékok újrahasznosításának vizsgálata	44
3.3. Tűzihorganyzói alsósalak feldolgozása elektrolitos raffinálással membráncellában	45
3.4. Sósavas használt pácolatok regenerálása elektrolízissel	48
4. FELÜLETMÓDOSULÁST EREDMÉNYEZŐ FOLYAMATOK ÉS ELJÁRÁSOK VIZSGÁLATA FÉM/OLDAT RENDSZEREKBE	51
4.1. Elektrokémiai korróziós vizsgálatok	51
4.1.1. Lyukkorróziós hajlam meghatározása potenciodynamikus módszerrel	51
4.1.2. Kromatózással felületkezelt galvánhorgany bevonatok vizsgálata	52
4.1.3. Mikrobiológiai degradációs folyamatok vizsgálata fémek megmunkálásakor	54
5. BEVONATKÉPZÉS VIZES KÖZEGŰ KÉMIAI METALLURGIAI MÓDSZEREKKEL	56
5.1. Bevonatképzés fém- és fémvegyületporok vizes közegű szuszpenziójának segítségével	57
5.2. Kémiai redukciós nikkel-alumínium diszperz bevonatok előállítása	59
5.3. Alumínium kémiai nikkelezése	63
5.3.1. Nikkel-foszfor bevonatok előállítása AlMg ₂ szubsztrátra	64
5.3.2. Az AlMg ₂ szubsztrát előkezelése kémiai nikkelezéshez	66
5.3.3. Az előkezelések után képzett Ni-P rétegek jellemzése	68

6. ÖSSZEFOGLALÁS, TÉZISEK	73
6.1. Hidrometallurgiai oldatrendszerek	73
6.1.1. Oldatjellemzők koncentráció- és hőmérsékletfüggése	73
6.1.2. A precipitációs folyamat szabályozása	73
6.2. Precipitációs laboratóriumi reaktorok fejlesztése és alkalmazása	74
6.2.1. Cink-hidroxid reakciótermék elválasztása	74
6.2.2. Fémkloridok hatékony leválasztása vizes MgO/Mg(OH) ₂ -os szuszpenzióval	74
6.2.3. Cementálás műveletének intenzifikálása	74
6.2.4. Önbevonat leoldásának intenzifikálása	75
6.3. Elektrometallurgiai módszerek környezettechnikai célú fejlesztése	75
6.3.1. Tűzhorganyzó alsósalak (hulladék) újrafeldolgozása	75
6.3.2. Kimerült sósavas páclevek regenerálása	75
6.4. Bevonatképzés hidrometallurgiai módszerekkel	76
6.4.1. Kémiai redukciós nikkel-foszfor alapú, összetett bevonatok leválasztása	76
6.4.2. Alumínium alapú ötvözetek előkezelése kémiai nikkel-foszfor bevonatok leválasztásához	76
7. A TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK JELENTŐSÉGE	77
8. IRODALOMJEGYZÉK	79
9. A témakörben írott fontosabb tanulmányok (a kandidátusi fokozat megszerzése után)	88
SUMMARY	94

1. BEVEZETÉS

Kandidátusi disszertációm [1] megvédése utáni években szakmai és kutatási érdeklődésem középpontjába a vizes közegű (hidro-) metallurgiai műveletek és folyamatok azon köre került, amelyek alkalmasan kihasználhatók lehetnek új anyagok (prekurzor porok, fémes és összetett bevonatok, stb.) előállítására, továbbá vizes oldatokkal dolgozó fémtechnológiai termelőüzemek (galvanizálók, nedveskémiai technológiai fémkinyerő és újrahasznosító üzemek) csekély fémtartalmú elfolyóoldatainak környezetbarát módon történő kezelésére, illetve az értékes fémtartalmuk visszanyerésére.

E kutatási területek kiválasztását nemcsak a korábbi időszakra jellemző oldatkémiai/oldatszerkezet-kutatási munkáim alapozták meg, hanem a Metallurgiai Intézet Fémkohászattani Tanszékére kerülésem első pillanataitól érzékelt azon szükség-szerűség is, hogy összefogással és kisebb-nagyobb kutatói teamekben dolgozva kell *megújítani és bővíteni a Tanszék által képviselt szakmai-kutatási területeket*. A hagyományos felfogás szerint például a hidrometallurgia olyan oldatos (nedves kémiai-technológiai) eljárásokat ölel fel, amelyek elsődlegesen a fémeknek ércekből való kinyerését célozzák. Az utóbbi évtizedben azonban egyre szélesebb körben alkalmazzák ezeket a módszereket olyan egyáltalán „nem tradicionális” területeken is, mint például a hulladékanyagok értékes fémtartalmának vagy éppen toxikus fémtartalmának vissza-, illetve kinyerésére, a hulladékok ártalmatlanítására, sőt felhagyott ipari vagy más módon elszennyeződött területek tisztítására és méregtelenítésére is.

Emellett a vizes oldatos, ill. nedveskémiai-metallurgiai módszereknek egyre több és egyre változatosabb alkalmazásával találkozhatunk napjainkban az *anyag-tudományban és az új anyagok előállításának speciális szakterületein* is. Hidrometallurgiai eljárásokkal esetenként nemcsak jobb minőségű (alap)anyagokat lehet előállítani (például ún. prekursor anyagokat a kerámiaipar vagy a porkohászat számára), hanem ilyen módszerekkel folyik sokféle alkatrész tömeggyártása is a mikroelektronikai és más csúcstechnológiai berendezések számára. Ezeknek a vizes oldatos gyártási eljárásoknak a jó része valójában *a standard hidrometallurgiai műveleteknek az adott célra történt módosításán alapul*. A mikroelektronikai iparban is széles körben használt galvanizálás és maratás például közeli rokona az elektrolízissel történő fémkinyerésnek, illetve a szelektív kioldási hidrometallurgiai módszereknek. A hidrometallurgiai módszerek tanulmányozása és kutatása tehát lehetőséget teremt arra, hogy *ezt a sajátos multidiszciplináris tudásbázist ilyen új területeken is hasznosíthassuk*.

A hagyományos gyártástechnológiákkal szemben, az oldatos módszereknek több vonzó és előnyös sajátossága is van, s ezek között vannak gazdasági, műszaki és környezetvédelmi előnyök is:

- a vizes oldatos eljárásokkal a szobahőmérséklet közelében és gazdaságosan lehet dolgozni;

- az oldatkémiai összefüggések, törvényszerűségek többnyire megfelelő mélységig ismeretesek, a termodinamikai és kinetikai adatok viszonylag könnyen hozzáférhetőek és megbízhatóak;
- könnyebb a folyamat paramétereit pontosan meghatározni és szabályozni, és ezáltal apróbb beavatkozásokkal a teljes folyamatot optimalizálni is;
- a keletkező hulladékok feldolgozása, ártalmatlanítása és a hulladékok lerakása többnyire technikailag megoldott és problémamentesebb, mint sok nagyhőmérsékletű eljárásé;
- a dolgozók biztonsága és egészségük védelme szempontjából is a vizes oldatos eljárásokat többnyire előnyben lehet részesíteni a szerves oldószeres módszerekkel és a magasabb hőmérsékletű eljárásokkal szemben.

Mindezekre figyelemmel, az ebben a disszertációban összefoglalt kutatási munkák keretében a vizes közegű (hidrometallurgiai) precipitációs eljárások olyan, a legújabb alkalmazási területek minél szélesebb körét átfogó kísérleti eredményeit igyekszem bemutatni, amelyek kimunkálásában a Fémkohászattani Tanszéken túlmenően, a korábbi tanszékemről, azaz az (Általános és) Fizikai Kémiai Tanszékről és több más egyetemi és Egyetemen kívüli kutatóintézetből több belföldi és külföldi kolléga is részt vett. Hathatós közreműködésük nélkül egy ennyire szerteágazó és határterületi kutatási program-csomag - a nagyműszeres sajátos eszköz-igényből is adódóan - a mai magas szintű elvárásoknak megfelelő színvonalon és igényességgel gyakorlatilag teljesíthetetlen lett volna.

Külön köszönettel tartozom mindazon egyetemi kollégáimnak - a Fizikai Kémiai Tanszékről elsősorban *Berecz Endrének (DSc)*, *Bedő Zsuzsának* és *Báder Imrének (CSc)*, a Fémteni (ill. Fémteni és Képlékenyalakítástani Tanszékről *Roósz Andrásnak (MTA r.tagja)*, *Gácsai Zoltánnak (DSc)*, *Tranta Ferencnek (CSc)*, *Roósz Andrásnének (PhD)* és *Kovács Árpádnak*, a Fémkohászattani (ill. Metallurgiai és Öntészeti) Tanszékről *Kékesi Tamásnak (DSc)*, az Eljárástechnikai Tanszékről *Bokányi Ljudmillának (CSc)*, az ELTE Fizikai Kémiai Tanszékéről *Lakatosné Varsányi Magdának (DSc)* és *Sziráki Laurának (CSc)*, a MTA KFKI kutatójának, *Vass Szabolcsnak (CSc)*, az MTA MFA kutatójának, *Vadasdi Károlynak (DSc)* és a Miskolci Egyetem Alkalmazott Kémiai Kutatóintézetéből, ill. a ME Kémia Tanszékéről *Lakatos Jánosnak (CSc)*, akik legközvetlenebbül és a közös közleményeinkben dokumentáltan is részt vettek azokban a kutatásokban, amelyek egy részéről ebben a disszertációban összefoglalóan beszámolok.

A Fémkohászattani, ill. a mai Metallurgiai és Öntészeti Tanszéken eltöltött évek alatt lehetőségem nyílt végzős kohómérnök-, anyagmérnök- és mérnök-fizikus, illetve PhD hallgatókkal is együtt dolgozni, s az ő TDK vagy diplomatervező feladatuk konzultálása kapcsán is születtek olyan tudományosan is hasznosítható vizsgálati eredmények, amelyekkel - különösen *Enyedi Ákos*, *Nyári Zoltán*, *Rapcsák Judit*, *Szabó Orsolya*, *Becze Levente*, *Fecske Zoltán*, *Takács Donát* és *Csicsovszki Gábor* - nagyon értékesen járultak hozzá a címben foglalt kutatásaimhoz. Köszönöm a tanszéki kollektíva többi, korábbi és jelenlegi tagjának, *Czeglédi Bélának*, *Mihalik Árpádnak*, *Czélné Janovszky Dórának*, *Simcsák Istvánnak*, *Ferenczi Tibornak*, *Magyari Ákosnak*, *Hernádi Gyulának*, *Simcsák Irénnek*, *Bucz Erzsébetnek* és *Tisza Kálmánnak* is a megértő munkatársi együttműködő készségüket és támogatásukat.

2. FÉMEK OLDÁSA ÉS PRECIPITÁCIÓJA

A földkéregben és természetes vizeinkben a fémeket általában szilárd, többé-kevésbé oldhatatlan – precipitálódott - vegyületeik, illetve részben vízben oldott sóik formájában találjuk. Valamennyi fémes tulajdonságokkal jellemezhető kémiai elem esetében, s e tekintetben még az ún. nemes- és platinafémek sem képeznek kivételt, a vizes oldatokkal dolgozó (hidrometallurgiai) előállításuknál/kinyerésüknél és adott célra történő hasznosításuknál egyaránt figyelemmel kell lennünk mindazokra a termodinamikailag lehetséges kémiai, ill. elektrokémiai folyamatokra, amelyek közül – szemléltető példaként – az 1. táblázatban mutatunk be néhányat.

1.táblázat. Fémek kémiai tulajdonságainak vázlatos áttekintése (néhány példával)

Reakció	Nem nemes fémek	← →	Nemes fémek
A levegő oxigénjével	K ,Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au		
	<div style="text-align: center;"> – ← elektrokémiai standardpotenciál → + – ← pozitív kémiai jellem → + </div>		
	hevesen	lassan	nem reagálnak
Vízzel	hevesen	lassan	nem reagálnak
Savakkal	hevesen	lassan	csak oxisavakkal
	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> Redoxi reakció hidrogén-fejlődéssel: $\text{Fe} + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2$ </div> <div> Redoxi reakció, hidrogén-fejlődés nélkül: $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ </div> </div>		
Fémsókkal	A negatívabb elektrokémiai standardpotenciálú fém oldataiban redukálja a pozitívabb elektrokémiai standardpotenciálú fémeket (cementálás): $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$		
Oxigénnel	A fém-oxidok általában bázisanhidridek, de egyes oxidok amfoter tulajdonságúak, sőt a változó vegyértékű fémeknél a magasabb vegyértékű oxidok savanhidridek is lehetnek. A mellékcsoportok fémjei gyakran összetett ionokat is képezhetnek: Ti^{4+} = titán(IV)-ion, $[\text{TiO}]^{2+}$ = titanil-ion, $[\text{MoO}_4]^{2-}$ = tetraoxo-molibdenát(IV)-ion		

A fémek, és a vizes közegben kialakuló szervesetlen vegyületeik közötti egyensúlyi állapotokra jellemző elektrokémiai redox folyamatok közül pedig a 2. táblázatban néhány olyat tüntettünk fel, amelyekkel a jelen disszertációban is foglalkozunk.

2. táblázat. Elektródfolyamatok ε^0 standard potenciálja (szemelvények [2])

/Ha a víz és ionjai (H_2O ; H_3O^+ , ill. H^+ és az OH^- ionok) nem vesznek részt a jelölt reakcióban, akkor a *pH oszlopában* nem szerepel számadat./

pH	Elektródreakció (<i>redukált állapot = oxidált állapot + ze^-</i>)	ε^0/V
-	$\text{Au} = \text{Au}^+ + e^-$	+1,69
-	$\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3e^-$	+1,50
-	$\text{Au} + 2\text{Cl}^- = [\text{AuCl}_2]^- + e^-$	+1,11
-	$\text{Au} + 4\text{Cl}^- = [\text{AuCl}_4]^- + e^-$	+1,00
-	$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^-$	+1,3595
-	$\text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl}(\text{s}) + e^-$	+0,222
-	$\text{Ag} + 3\text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-} + e^-$	-0,51
	$\text{Ag} + 2\text{NH}_3(\text{aq}) = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^-$	+0,373
7	$2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0,45
0	$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	+1,229
7	$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	+0,815
14	$4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	+0,401
0	$\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$	0,000
7	$\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$	-0,414
14	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,828
-	$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	-0,25
7	$\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0,30
7	$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{NiOOH}(\text{s}) + \text{H}^+ + e^-$	+0,62
-	$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	-0,440
7	$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0,463
-	$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$	+0,771
7	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}^+ + e^-$	-0,15
7	$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2e^-$	-0,50
7	$\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0,50
7	$\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-0,51
-	$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0,763
7	$\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0,83
-	$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3e^-$	-1,66
7	$\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ + 3e^-$	-1,96
7	$2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+ + 6e^-$	-1,90

2.1. Fémek oldása, oldódása

Az ércek, érckoncentrátumok fémhordozó ásványos komponenseinek a kémiai reakcióképessége, illetve redukálhatósága kémiai szempontból elvileg ugyanúgy is tárgyalható, mint ahogy az az elemek kémiai viselkedésének klasszikus leírásánál szokásos. A kohászati, ill. a kémiai metallurgiai tárgyalásmód mégis a vegyületbontásra irányuló szemlélet szerinti, tehát az egyes fémhordozó vegyületek fémmé történő átalakítási folyamatait és műveleteit vizsgálja. A fémből, ill. ötvözeteikből készített termékek spontán kémiai degradációs folyamatai (korróziója) természetesen az előbbi tárgyalásmódhoz áll közelebb. Az alábbi áttekintő összefoglalással – a jelen disszertáció felülettechnikai tárgykörű fejezeteiben bemutatott kutatásaink fém/környezet kölcsönhatásaira figyelemmel –, a fémek kémiai és elektrokémiai oldása/oldódása lehetséges folyamatainak ezen szempont szerinti, egyfajta rendszerezése volt a célunk, bemutatva ezeknek a kémiai reakcióknak néhány korróziós aspektusát is [3].

Fémek reakciója vízzel

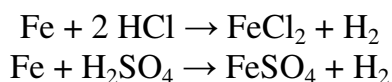
A hidrogénnél negatívabb elektródpotenciálú fémek vízbontásra is képesek (1. táblázat). A reakció annál alacsonyabb hőmérsékleten és annál hevesebben játszódik le, minél távolabb áll a kérdéses fém elektródpotenciálja a hidrogénétől. (A hidrogén elektródpotenciálja 7-es pH-jú vizes oldatban $\varepsilon^0 = -0,414$ V). A fontosabb fémekre standard körülmények között jellemző elektródpotenciálokat a 2. táblázatban foglaltuk össze, kiegészítve néhány egyéb elektrokémiai reakcióra vonatkozó értékkel.

A mintegy -1V-nál negatívabb elektródpotenciálú – tehát erősebben pozitív jellemű – fémek már szobahőmérsékleten (alkálifémek), vagy 80-100 °C-on reagálnak a vízzel (magnézium, mangán), míg például a vas ($\varepsilon^0 = -0,44$ V) csak izzó állapotban fejleszt hidrogént a vízgőzből. A vízbontási reakció oly heves is lehet, hogy tűztűnemény kíséri (pl. kálium esetében) ugyanis a reakcióhő oly nagy, hogy a fejlődő hidrogén a levegőn lángra lobban. Az alkálifémek a következőképpen bontják a vizet:



Fémek reakciói savakkal

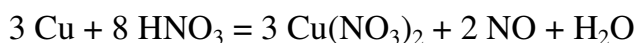
A vízzel közvetlenül nem reagáló fémek többsége általában savakban könnyen feloldható, sóképződés közben. A hidrogénnél negatívabb elektródpotenciálú elemek (a nem nemes fémek) nemoxidáló savakban is feloldhatók – hacsak a fémion nem ad csapadékot a kérdéses sav savmaradékával – mivel ezek pozitívabb jelleműek a hidrogénnél és azt kiűzik vegyületeiből. Az ilyen fémek nem oxidáló (pl. HCl) vagy kismértékben oxidáló (például híg H_2SO_4) tulajdonságú savakban is hidrogénfejlődés közben oldódnak. Az oldási reakció egyenlete például vas esetén:



A hidrogénnél negatívabb elektródpotenciálú fémek salétromsavban történő oldásakor a salétromsav erőlyes oxidáló hatása miatt az oldási reakció nem minden esetben, illetve nem csupán hidrogénfejlődés kíséretében játszódik le, hanem nitrogén-oxidok fejlődnek, amit szúrós szaguk és vörösbarna színük jól észrevehetővé tesz, sőt egyes esetekben N_2 és NH_3 is képződik.

A hidrogénnél pozitívabb elektródpotenciálú fémek kevésbé pozitív jelleműek, mint a hidrogén, ezért nem képesek kiűzni a hidrogént vegyületeiből és csak oxidáló savakban vagy savkeverékekben oldódnak, eközben azonban nem fejlődik hidrogén. Az oldás során a sav egy része oxidációra, a másik része sóképződésre használdik. Levegő vagy oxigén jelenlétében a nem oxidáló savak is megtámadhatják a kevésbé nemes fémeket (pl. rezet, higanyt), mert a fém-oxidok nemoxidáló savban is oldódhatnak.

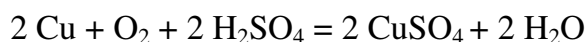
Az oldási reakcióegyenletek például a réz esetén a következők:



forró, tömény kénsavban:



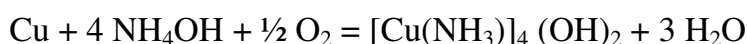
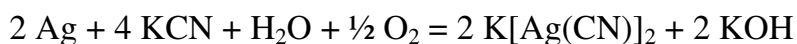
hidegen, híg kénsavban, levegő vagy oxigén átbuborékolatása közben:



A hidrogénnél sokkal pozitívabb elektródpotenciálú (kb. +1,0 V-tól) fémek (pl. arany, platina) oxidáló savakban sem oldhatók egyszerűen, hanem csak komplexképzők jelenlétében oldódnak.

Fémek reakciói komplexképzők jelenlétében

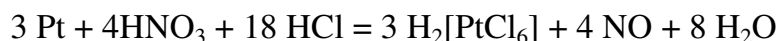
Komplexképzők jelenléte általában meggyorsítja a fémek oldódását, sőt az előbb említett nemesfémek csak komplexképződés közben oldhatók. Általában a komplexképződésre hajlamos fémek – ide tartoznak elsősorban a d-elemek – levegő, oxigén vagy oxidálószeres jelenlétében olyan oldószerekben (is) oldódnak, amelyekkel komplex vegyületet képezhetnek. Így pl. az ezüst és az arany KCN-oldatban, a réz pedig pl. NH_4OH -ban is oldható:



Az arany és a platina un. királyvízben oldható, kloro-komplexek képződése közben. A királyvíz tömény sósav és salétromsav 3:1 arányú elegye, erőlyesen oxidál:



Az oldási reakció egyenlete például platina esetén:

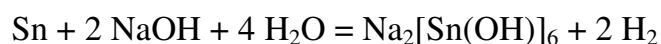
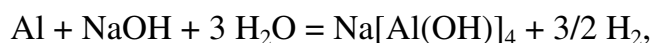


Ugyanígy, erőlyes oxidálószer (pl. KMnO_4 , CrO_3 stb.) tartalmú sósav is megtámadja az aranyat, kloro-komplex képződése következtében.

Egyes fémek (pl. titán, volfrám) csak $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{F}_2$ elegyében oldódnak könnyen, a királyvizes oldás analógiájára, csakhogy fluoro-komplexek képződnek.

Amfoter jellemű fémek reakciója lúgokkal

Az amfoter jellemű fémek (pl. Al, Zn, Sn Pb stb.) lúgokban is oldódnak, hidrogénfejlődés és hidroxokomplex képződése közben, például:



Fémek passzív állapota

A hidrogénnél pozitívabb jellemű fémek között több olyat is találunk, melyeknek a számított elektrokémiai standardpotenciáljuk alapján becsülve, sokkal gyorsabban kellene korrodálódni, ezzel szemben közismert tény, hogy például az alumínium a titán és a tantál bizonyos körülmények között igen jól ellenáll a korróziónak. Elvileg az Al, Ti és Ta már szobahőmérsékleten is kellene, hogy bontsa például a vizet, ezek a fémek azonban mégis ellenállnak a víz (korrozív) oldó hatásának, mivel felületükön jól tapadó, összefüggő, vízben oldhatatlan oxidréteg van, vagyis (passziválódnak), ami a víz és egyes esetekben bizonyos savak agresszív hatásától is megóvjaa a fémet. A felületi oxidréteg jelentősen befolyásolja a fémek oldhatóságát savakban és lúgokban is, ezért bizonyos fémek esetén lényeges eltérés mutatkozhat a fentebb leírt általános szabályoktól. A felületi oxidréteg megbontása által ezek a fémek is aktiválhatók, vagyis ezután úgy viselkednek, amint az elektródpotenciáljuk alapján várható.

Számított elektródpotenciálja alapján, tehát mint említettük, az alumínium is kellene, hogy bontsa a vizet már közönséges körülmények között is, azonban ezt csak az ún. aktivált alumínium teszi, ugyanis az alumíniumot a levegőn igen vékony, de összefüggő oxidréteg borítja, ezért nem reagál a vízzel közönséges körülmények között, és ennek köszönhető, hogy a gyakorlatban igen kiterjedten felhasználható. Az alumíniumot fedő vékony oxidréteg megbontható, pl. higany(II)-klorid (HgCl_2 , szublimát) oldattal, vagy jóddal és ilyen módon aktív alumínium keletkezik, ami a levegőn állva szemmel láthatóan és igen gyorsan korrodálódik; a gyorsan képződő alumínium-oxid füszerű kinövést képez az aktív alumínium felületén.

A korrózió, vagyis az aktív állapot nagyon nehezen szüntethető meg az aktív réteg és az aktiváló anyag alapos és ismételt eltávolítása révén.

Fémek reakciója oxigénnel

Oxigénnel a legtöbb fém – kivételt képez az ezüst, az arany, a platinafémek csoportja és a higany – már szobahőmérsékleten reakcióba lép, a reakciót a víz jelenléte általában gyorsítja. Ha a fém felületén keletkező oxidréteg összefüggő bevonatot képez, ez védelmet nyújthat a további oxidáció ellen. Összefüggő oxidréteg képződik a levegő oxigénjének hatására közönséges körülmények között, pl. a már említett esetben, tehát alumíniumon, továbbá cinken, rézen stb., míg a vas felületéről lepattogzik a rajta képződő oxid-hidroxid (utóbbi nedves levegőn keletkezik), így nem gátolja a további korróziót. Az összefüggő oxidréteg korrózióvédelem céljából mesterségesen növelhető, erősíthető (például az alumínium eloxálása). Az oxidképződés a fémek felületén magasabb hőmérsékleten általában gyorsabban játszódik le mint szobahőmérsékleten. A felületi oxidréteg következtében a nem nemes fémek frissen tisztított felülete is matt, fénytelenebb, mint az oxidmentes, tiszta fémfelület és színe is eltér a fém színétől. Egyes fémek felülete a levegőn állás közben nemcsak oxid, hanem nitrid réteggel is fedett (pl. Li, Mg). A levegő oxigénje természetesen szintén megtámadja a fémeket, de a reakció a kisebb oxigénkoncentráció (a levegőnek kb. 20 %-a oxigén) következtében kevésbé heves mint tiszta oxigénben. A levegő szennyezései általában még fokozzák a levegő korrozív hatását. Ilyen tekintetben káros szennyezés, pl. a vízgőz, széndioxid, kén-hidrogén, kéndioxid stb. A szén-dioxid hatására, pl. a réz felületén vízgőz jelenlétében bázisos réz(II)-karbonát keletkezik összefüggő zöld bevonatként (patina), hasonló hatással lehet a kén-dioxid is. A kén-hidrogén elsősorban a réz és ezüstfelületet támadja meg, fekete szulfid bevonat keletkezése közben.

Fémek reakciója klórral

A klórgáz nedves állapotban minden fémet megtámad, a reakció egyébként azonos körülmények között annál hevesebben játszódik le, minél pozitívabb jellemű a fém. Alkáli fémekkel szobahőmérsékleten is tűztűnemény közben egyesül. Nascens állapotban az aranyat és a platinát is oldja. A száraz klórgáz kevésbé reakcióképes, mint víznyomok jelenlétében, így pl. a vasat víz távollétében sem támadja meg, ezért tárolható a száraz klórgáz acélpalackokban.

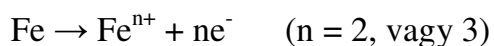
A fémek reakcióképessége növekszik, ha finomeloszlású port készítünk belőlük. Így pl. az ún. pirofóros vas (előállítható vas(II)-oxalátból hidrogénnel végzett redukcióval) igen finom eloszlású és csak redukáló vagy semleges atmoszférában tárolható, mert a levegőn sziporkázva vas-oxiddá ég el.

Fémek korróziója inhibitor anyagok jelenlétében

A fémek reakcióképessége csökken ún. inhibitor anyagok jelenlétében. Inhibitoroként különböző típusú szervetlen és szerves vegyületek alkalmazhatók. Számuk igen jelentős, és napjainkban a korróziós inhibitorok gyakorlati jelentősége egyre nő. Korróziós inhibitorokat alkalmaznak például a vízvezetékek, a hőcserélő berendezések és a gépjárművek hűtőrendszerének védelmére, a víz alapú, vagy vizet is tartalmazó

megmunkáló-folyadékokban (pl. a hűtő-kenő folyadékokban), valamint a fémek és ötvözetek savas pácolása, felülettisztítása során is.

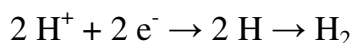
A korróziós inhibitorok hatásmechanizmusának értelmezésénél legtöbbször figyelembe kell venni azt, hogy a fémeknek elektrolitokban (vizes közegben) végbemenő korróziója általában elektrokémiai folyamat. Az elektrokémiai korróziós folyamatban valójában egy olyan korróziós galvánelem jön létre, amelyben a fém tölti be az anód szerepét és annak oldódását anódos folyamatnak nevezzük. A vas elektrokémiai korróziója során például a



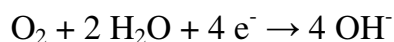
Félcella-reakció jelenti az anódos folyamatot. E folyamatban elektronok válnak szabaddá, vagyis a fém oxidálódik. Ha a „felszabadult” elektronokat egy másik folyamat nem építi be, akkor a fém oldódása gyorsan megáll. Ezért kell az anódos reakció mellett mindig legalább egy katódos folyamatnak is lejátszódnia (redukció). Természetesen, ha a rendszer külső áramforrással nincs kapcsolatban, akkor az anódos és a katódos folyamat sebességének (vagyis a szabaddá váló és a beépített elektronok számának) meg kell egyeznie. Vizes oldatban a katódfolyamatok a következők lehetnek, amelyek külön-külön, esetleg egymás mellett is lejátszódhatnak:

- a/ hidrogén fejlődése,
- b/ oxigén elnyelése, és esetleg
- c/ valamilyen könnyen redukálódó fémion redukciója.

A hidrogénfejlődéssel járó elektrokémiai korrózió esetén (savas közegben) a legegyszerűbb módon leírt katódreakció:



Oxigénfogyasztással járó elektrokémiai korróziónál (semleges, ill. lúgos közegben) a katódreakció pl. az



egyenlet szerint játszódhat le.

A fémeknek savakban, ill. lúgokban végbemenő oldódása annyiban jelent különleges esetet az elektrokémiai korróziós folyamatban, hogy az anódfolyamat és a katódfolyamat bár külön lépésben, de lényegében ugyanazon a helyen megy végbe.

A korróziós inhibitorok között vannak olyanok (pl. egyes szerves foszfátok, kromátok és nitritek), amelyek a fémmel oldhatatlan sókat vagy oxidokat képezve elsősorban az anódos folyamatot gátolják. Vannak olyanok is (pl. egyes kén- és nitrogéntartalmú szerves vegyületek), amelyek a fém teljes felületén erősen megkötődve (adszorbeálódva) mind az anódos, mind a katódos folyamatot gátolják. Léteznek ún. katódos inhibitorok is (amelyek a katódos folyamatot gátolják), és igen sok forgalomban lévő és igen hatásos inhibitor, ill. inhibitor-keverék hatásmechanizmusa még ma sem pontosan tisztázott.

Az inhibitor védőértéke

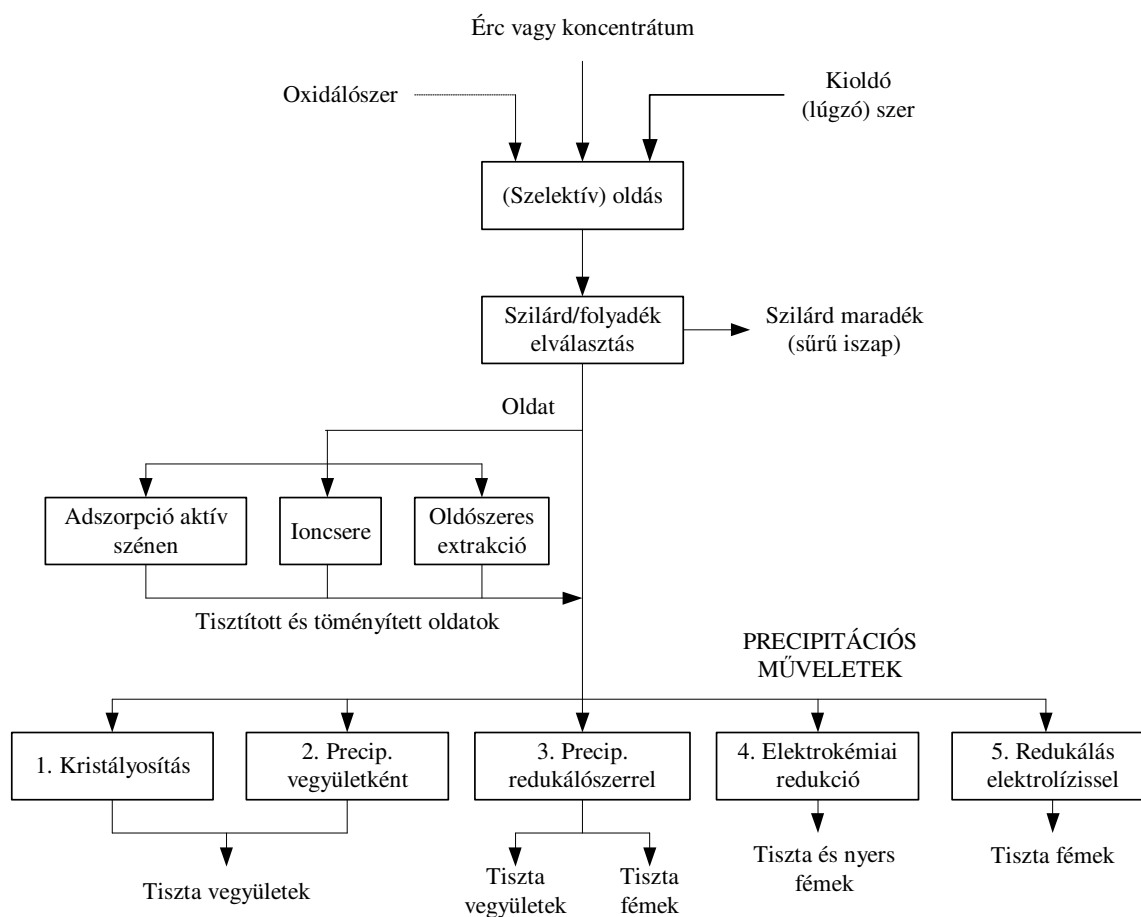
A gyakorlatban felhasználandó inhibitorok egyik legfontosabb jellemzője az inhibitor hatásfoka. Ezt védőértéknek (S , %) is nevezik és a következő képlettel adható meg:

$$S = \frac{v_{k,0} - v_{k,m}}{v_{k,0}} \cdot 100$$

ahol $v_{k,0}$ a korrózió sebessége inhibitor nélkül, és $v_{k,m}$ a korrózió sebessége inhibitorral. (A műszaki gyakorlatban azok az inhibitorok jelentősek, amelyek védőértéke legalább a 60...70 %-ot eléri).

2.2. Fémek, fémvegyületek precipitációja oldatokból

A fentebb áttekintett egyszerűbb fémvegyület-képződési reakciók csaknem mindegyike kapcsolható olyan gyakorlati fémkinyerési vagy vizes oldatos raffinálási művelethez, amely a hidrometallurgiai módszerek sajátja. Ércből és esetenként a dúsított nyersanyagokból (koncentrátumokból), de akár a csekély fémtartalmú technológiai hulladékoldatokból is, a fémeket, illetve a továbbfeldolgozásra vagy továbbfelhasználásra alkalmas vegyületeiket az alábbi vázlat szerinti precipitációs műveletek valamelyikével lehet ki- vagy visszanyerni.

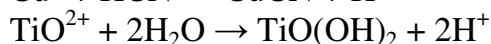
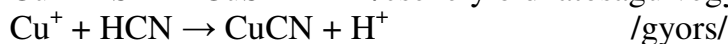


Tipikus példák lehetnek az alábbiak:

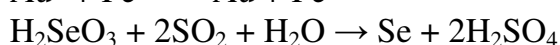
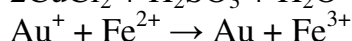
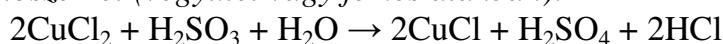
1. *Kristályosítás:*



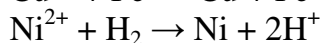
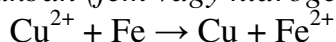
2. *Precipitáció (ionos) vegyület alakban:*



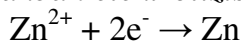
3. *Precipitáció redukálószerrel (vegyület vagy fémes alakban):*



4. *Precipitáció fém alakban (fém vagy hidrogén redukálószerrel):*



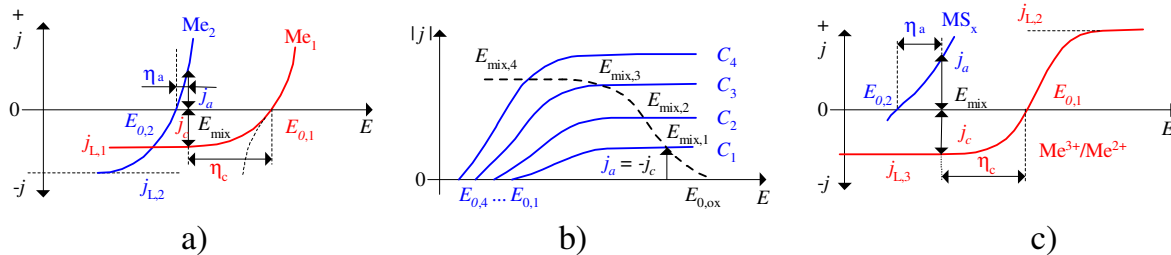
5. *Precipitáció fém alakban elektrolízissel (elektrometallurgia):*



Egy-egy konkrét fém/oldat rendszer esetében természetesen korlátai vannak annak, hogy milyen típusú precipitációs művelettel lehet eredményesen és gazdaságosan adott fémeket, illetve vegyületét kinyerni, és a későbbiekben tárgyalásra kerülő rendszerek mindegyikénél éppen olyan megoldásokat próbáltunk keresni, amelyekkel a lehető legkisebb környezetterhelés mellett és esetenként újszerű megközelítést alkalmazva végezhetők el ezek a feladatok.

Az elektrokémiai jellegű, ilyen típusú összetett szilárd fém/fémvegyület és vizes oldat határfelületén végbemenő folyamatok részletesebb és tudományos igényű vizsgálatára elsőként *Wagner és Traud* [4] javasolta a *keverékpotenciál elméletét*. A keverékpotenciál fogalmát napjainkig leggyakrabban a fémek és ötvözetek spontán oldódási/degradációs (azaz korróziós) folyamatainak értelmezésére alkalmazták. (Lásd például a korróziós szakirodalomból jól ismert, ún. *Evans diagramokat* [5].)

A keverékpotenciál elmélet szerinti áramsűrűség-potenciál viszonyokat és az E_{mix} keverék potenciálok kialakulását vázlatosan a 1.ábra szemlélteti a kontaktredukciós fémleválasztási (ún. cementációs) folyamatra, az anódos fémoldódás folyamatára és egy szulfidásvány oxidatív lúgzásának (kioldásának) folyamatára. Ez utóbbi folyamatok már egyértelműen az elméletnek a korróziós jelenségekhez képesti kiterjesztését jelentik többféle hidro- és elektrometallurgiai folyamatra.



1. ábra Keverékpotenciálok kialakulása a kontaktredukciós(cementáció) (a), a fémoldódási (b), és az ásványlúgzási (c) folyamatok során

Az 1. ábra a) része azt az ("ideális") esetet szemlélteti, amikor mind az A_a anódos, mind az A_c katódos felületrészek, továbbá maga a vizes közeggel érintkező szilárd anyag (minta, ill. munkaelektrod) teljes A felülete is azonos nagyságúak. A görbék két, egymástól független fémelektrod (egy Me_1 illetve egy Me_2 elektrod) E - j potenciál-áramsűrűség adatait mutatják egyazon diagramon feltüntetve. A kontaktredukciós (cementációs) folyamatnál az E_{mix} potenciál annak a metszéspontnak felel meg, ahol a teljes anódos és katódos áramok megegyeznek, vagyis $A_j = A_a j_a = -A_c j_c$. (E kifejezésben az anódos (j_a) illetve katódos (j_c) áramsűrűségek mellett szereplő j áramsűrűséget szokták korróziós áramsűrűségnek is hívni.) Az E_{mix} potenciálhoz tartozó η_a anódos túlfeszültséget (pozitív mennyiség) és az η_c katódos túlfeszültséget (negatív) szintén jelöltük. Ennél a potenciálnál érvényes, hogy

$$\eta_a - \eta_c = E_{0,1} - E_{0,2} = \Delta E \quad (1)$$

Az 1. ábrán az E potenciál tengellyel közel párhuzamosan futó görbeszakaszok olyan tartományokat jelölnek, ahol a diffúziós transzportfolyamatok a sebesség meghatározók és ilyenkor az áramsűrűség már független a potenciáltól:

$$j = \frac{2FD_1}{\delta} \left([Me_1^{2+}]_i - [Me_1^{2+}] \right), \quad (2)$$

ahol δ a diffúziós határfelületi réteg vastagsága, F a Faraday állandó és D_1 az Me_1^{2+} fémion diffúziós együtthatója. A diffúziós határáramsűrűség ($j_{L,1}$) arra az esetre vonatkozik, amikor a fém/oldat határfelületen (i) sokkal kisebb a fémion-koncentráció, mint az oldatfázis belsejében:

$[Me_1^{2+}]_i \ll [Me_1^{2+}]$, amikor is írható, hogy

$$j_{L,1} = -\frac{2D_1F}{\delta} [Me_1^{2+}], \quad (3)$$

továbbá az utóbbi két egyenletből adódik, hogy

$$\frac{[Me_1^{2+}]_i}{[Me_1^{2+}]} = 1 - \frac{j}{j_{L,1}}, \quad (4)$$

amiből az ún. koncentrációs (vagy diffúziós) túlfeszültség (η_d)

is könnyen számítható[6]:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{Me_1^{2+}}{Me_1^{2+}} \right]_i \quad (5)$$

A vizes közeg oldali δ határfelületi tapadóréteg az oldatfázis hidrodinamikai jellemzőinek ismeretében számítható [7].

A laminárisan és a szilárd fázisú anyag sima és sík felületével párhuzamosan áramló oldat diffúziós határfelületi rétegének δ vastagságára és ennek értékénél sokkal nagyobb felületű síklap élétől x távolságban például közelítőleg érvényes, hogy

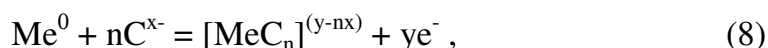
$$\delta \approx 3(D_1 / \nu)^{1/3} \sqrt{\nu x / u}, \quad (6)$$

ahol u az oldat áramlási sebessége és ν a kinematikai viszkozitása. A laboratóriumi vizsgálatoknál gyakran alkalmazott forgókorongos minták sík felületén kialakuló hidrodinamikai határfelületi réteg δ vastagsága pedig az alábbi:

$$\delta \approx 1,61 D_1^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (7)$$

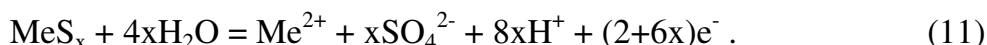
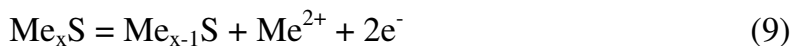
ahol ω (rad s⁻¹) a szögsebesség [8].

Az 1. ábra b) része a fémoldódásnak azt az esetét szemlélteti, amikor az oldat $C_1 \dots C_4$ koncentrációban a fémionnal $MeC_n^{(y+nx)}$ összetett vegyületet képző komplexképző reagenst (C^{x-}) és oxidálószer (ox) is tartalmaz, mely oldott komponensek mindegyikének a fém felületéhez kell diffundálnia ahhoz, hogy a fémoldódás folyamata lezajtsódjék. Ezen az ábrarészen az áram-sűrűségek abszolút értéke van feltüntetve ($j = j_a$ és $j = -j_c$). Az anódos oldódás folyamatára felírható az alábbi reakció:



míg a katódos folyamat az oxidálószer redukálódására vonatkozik. Mindkét részfolyamat j - E görbéje vízszintesbe hajlik, mely tartományokban mind az anódos, mind a katódos folyamat sebességét a diffúzió határozza meg. A komplexképző reagens $C_1 \rightarrow C_4$ koncentrációinak a növekedésével a $j_{L,C}$ határáramsűrűségek is növekednek, s amikor a $j_{L,C}$ értéke nagyobbá válik a $j_{L,ox}$ értékénél, az E_{mix} keverékpotenciál ugrásszerűen változik. Ilyen hirtelen változás a folyamat mechanizmusa megváltozására utal. Az 1b. ábrán feltüntetett esetben például az $E_{mix,3}$ keverékpotenciálig az anódos részfolyamat által vezérelt reakció a katódos folyamat által meghatározottá válik és a C_4 koncentrációjú oldatban már az $E_{mix,4}$ keverékpotenciál adódik. Ilyen jellegű viselkedést több fém oldódásánál meg lehet figyelni. Hidrometallurgiai szempontból is legfontosabb példa az arany cianidos lúgzása, amikor is a C^{x-} komplexképző ionok a CN^- anionokat jelölik és az 'ox' jelentése ilyenkor legtöbbször a lúgzó oldatban oldott oxigén.

Az 1. ábra c) része arra az esetre vonatkozik, amikor oxidálószer jelenlétében egy fémszulfid E_{mix} keverékpotenciálnál anódosan oldódik. Szulfidásványok hidrometallurgiai feldolgozásánál leggyakrabban előforduló ilyen reakciók (anódos folyamatok) az alábbiak:



Az E_{mix} keverékpotenciálhoz rendelhető katódos folyamat az oxidálószer, például a vizes közegben oldott O_2 vagy Fe^{3+} redukciója lehet. Az 1. ábra c) részén konkrétan egy $\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}$ redox rendszer áramsűrűség-potenciál görbéit vázoltuk, ahol a $j_{\text{L},3}$ határáramsűrűséggel jellemezhető szakaszon a Me^{3+} ionok, míg a $j_{\text{L},2}$ -vel jellemezhető szakaszon a Me^{2+} ionok diffúziója a sebességmeghatározó folyamat. Ebben a szemléltető példában felrajzolt E_{mix} keverékpotenciál az Me^{3+} oxidálószer diffúziós határáramsűrűség-tartományába esik, s az ehhez kapcsolt reakció, azaz a MeS_x fémszulfid anódos oxidációja pedig egy töltésátlépési folyamat.

2.3. A precipitációt befolyásoló alapvető oldatjellemzők meghatározására, számítására irányuló vizsgálatok

A nagyipari fém- és fémvegyület-előállító hidrometallurgiai eljárások legnagyobb részénél törekednek a víztakarékos, zártciklusú és minél töményebb oldatokkal dolgozó műveletek megvalósítására. Jellemző példa erre a több mint száz éves Bayer rendszerű timföldgyártás fejlesztési trendje napjainkban [9, 10].

A tömény és telített oldatokkal dolgozó eljárások technológiai műveleteinek vezérléséhez, többek között a kiválási/precipitációs folyamatok szabályozásához is, elengedhetetlenül szükséges e tömény és telített oldat-rendszerek alapsajátosságainak részletes ismerete illetve nagypontosságú kísérleti meghatározása. Ezek az adatok emellett alapját képezik a hidrometallurgiai folyamatok tudományos igényű értelmezésének, leírásának és modellezésének.

A korábbi időszakban elvégzett laboratóriumi kísérleti vizsgálataink [1] elsősorban a LaCl_3 - HCl - H_2O ternér oldatrendszer térfogati jellemzőinek és két legfontosabb transzport sajátosságának, a dinamikai viszkozitásnak és az elektromos vezetésnek széles összetétel- és hőmérséklet-tartományt (10 ... 55°C) átfogó és részben alapkutatás jellegű tanulmányozását célozták.

A több éves kísérleti program később további három rendszerrel bővült, mely utóbbiak hidrometallurgiai alkalmazás-technológiai szempontból is különösen fontosak: CuCl_2 - HCl - H_2O (25 °C), CdCl_2 - HCl - H_2O (25 °C) és MnCl_2 - HCl - H_2O (25 °C). Ez utóbbi három átmenetifém-kloridos rendszerben elvégzett laboratóriumi kísérleti

vizsgálatok részben előzményét is jelentették a jelen kutatási, adatfeldolgozó és értékelő munkáknak.

2.3.1. Oldatjellemzők koncentráció és hőmérsékletfüggése

A $\text{HCl-LaCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ és a $\text{HCl-M}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (ahol az $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Cu, ill. Cd}$) rendszerekben elvégzett nagy pontosságú sűrűség (ρ), elektromos vezetés (κ) és viszkozitás (η) méréssel nyert adatokat [1] megpróbáltuk matematikai függvénykapcsolatok formájában is leírni, melyhez részletesen tanulmányoztuk a szakirodalomban a hasonló rendszerekre vonatkozóan fellelhető modelleket és félempirikus összefüggéseket [1,11,12]. E vizsgálatok eredményeiről megjelent tanulmányunkban [12] összefoglaltuk a kifejlesztett, ill. alkalmazott nagy pontosságú kísérleti módszerek leírását is.

A kísérleti mérési adatokat reprezentáló matematikai függvényeket a legkisebb négyzetek módszerét alkalmazva határoztuk meg, melyek ismeretében már háromdimenziós grafikai megjelenítése is lehetségessé vált a mért oldatjellemzőknek a molalitásban kifejezett összetételi (m_1, m_2), illetve hőmérsékleti (T/K) változók függvényében [12].

Az oldatok sűrűségét ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ egységben kifejezve) a $\text{HCl-LaCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ rendszerben egy viszonylag egyszerű alakú és négy illesztési paramétert tartalmazó,

$$\rho = b_0 + b_1 m_1 + b_2 m_2 + b_3 (T - 273,15) \quad (12)$$

(ahol $b_0 = 1,034$; $b_1 = 1,011 \cdot 10^{-2}$; $b_2 = 1,763 \cdot 10^{-1}$; $b_3 = -4,976 \cdot 10^{-4}$)

összefüggéssel 1%-nál kisebb átlagos szórással tudtuk reprezentálni, ami technikai célú alkalmazásokhoz már elegendően jó illesztést jelent.

Ugyanerre az oldatrendszerre vonatkozó, és az általunk mért több száz viszkozitási adatot pedig az alábbi összefüggéssel sikerült $\sigma = 4,7\%$ -os átlagos szórással reprezentálni:

$$\ln(\eta/\eta^\circ) = \{(a_0 + a_1 m_1 + a_2 m_2 + a_3 m_2^2)/T\} + a_4 m_1 + a_5 m_2 + a_6 \quad (13)$$

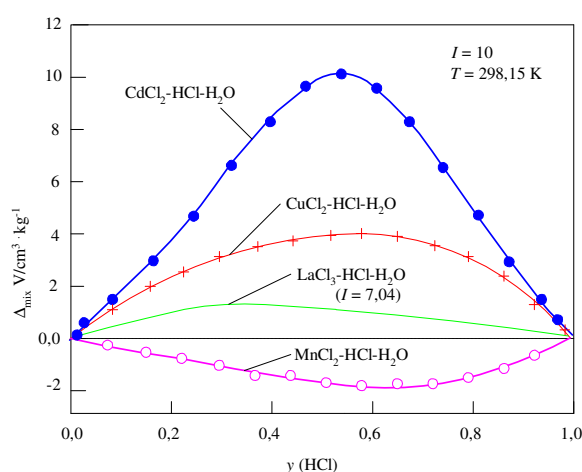
ahol m_1 a HCl , m_2 pedig a LaCl_3 molalitása (mol/kg), $\eta^\circ = 1 \text{ mPa s}$; $a_0 = 1,797$; $a_1 = -3,353 \cdot 10^1$; $a_2 = 1,385 \cdot 10^2$; $a_3 = 1,889 \cdot 10^1$; $a_4 = 1,566 \cdot 10^{-1}$; $a_5 = 5,888 \cdot 10^{-3}$; és $a_6 = -6,098$. A rendkívül széles m_1 és m_2 összetételi tartományokra érvényes, továbbá a hőmérséklet hatását is kifejező fentebbi viszkozitás-egyenletet – kisebb módosítással –, de egy lényegesen különböző ternér rendszerre is sikeresen alkalmazták a közelmúltban [13].

A kísérleti adatsoraink között meghatároztunk olyanokat is, amelyek állandó I ionerősségek melletti molalitás-, illetve az γ_{HCl} ionerősség-tört függését mutatják az

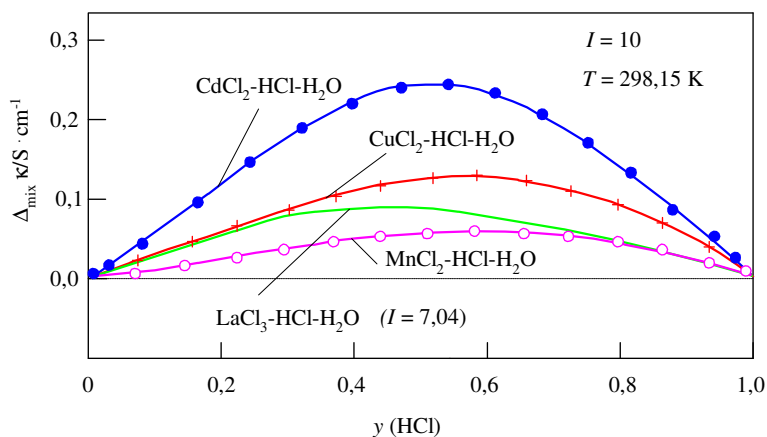
adott oldatjellemzőknek (κ , η , és a V moláris térfogat oldatsajátosságoknak). Ezeket a nagy pontosságú kísérleti adatsorainkat külön is megpróbáltuk néhány ismert keverési és additivitási szabály alapján leírni, és a $\Delta_{\text{mix}}(\kappa, \eta, V) = f(y_{\text{HCl}})$ eltéréseket minden egyes oldatjellemzőre grafikusán is szemléltetjük (2-4. ábrák). Az ún. Young-féle keverési szabályt [14] például számos termodinamikai jellemzőre (ω) alkalmazzák. Ezeknek a jellemzőknek a Young szabály szerint számított értékeitől való eltéréseket ($\Delta_{\text{mix}}\omega$) az I ionerősség függvényében a

$$\Delta_{\text{mix}}\omega(I) = \omega_{1,2}(I) - y_1\omega_1(I) - y_2\omega_2(I) \quad (14)$$

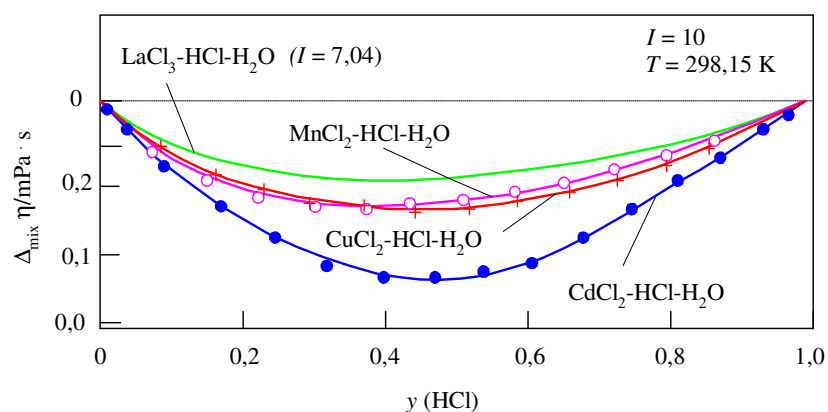
összefüggés fejezi ki, ahol az $_{1,2}$ index a kétféle elektrolitot (MCl_x és HCl) együtt tartalmazó vizes oldatra (ternér rendszerre) vonatkozik, míg az $_1$, illetve $_2$ indexszel a megfelelő összetevő binér rendszereket jelöltük.



2. ábra A vizsgált ternér oldatok mért sűrűség értékei alapján meghatározott V_m látszólagos moláris térfogatainak eltérései a (14) egyenlet szerinti egyszerű keverési szabály alapján számolt értékektől a háromféle átmenetifém-klorid – HCl – H_2O rendszerben ($I=10$, 25°C) (További összevetés céljából a $\text{LaCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ rendszer adatai is láthatók $I=7,04$ állandó ionerősség mellett.)



3. ábra A vizsgált ternér oldatok mért elektromos vezetés értékeinek az eltérései a (14) egyenlet szerinti egyszerű keverési szabály alapján számolt értékektől ($I=10$, 25°C)



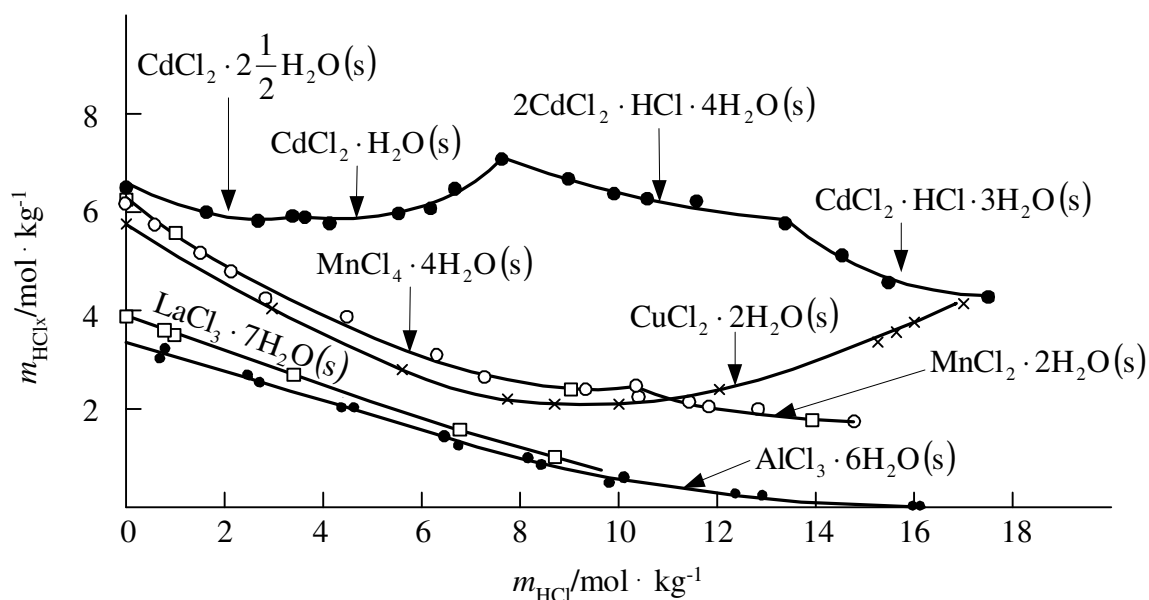
4. ábra A vizsgált ternér oldatok mért viszkozitás értékeinek az eltérései a (14) egyenlet szerinti egyszerű keverési szabály alapján számolt értékektől

Megállapítottuk, hogy e görbék lefutása (a maximum-helyek sorrendje, nagysága és helyzete az y_{HCl} változásával) egyértelműen összefüggésben van a $\text{Mn}^{\text{II}} < \text{Cu}^{\text{II}} < \text{Cd}^{\text{II}}$ kationok kloridos vizes oldatokban érvényes klorokomplex-képzési hajlamának a jelölt sorrend szerint változó erősségével.

2.3.2. Oldatsajátságok és a precipitációs folyamat kapcsolata

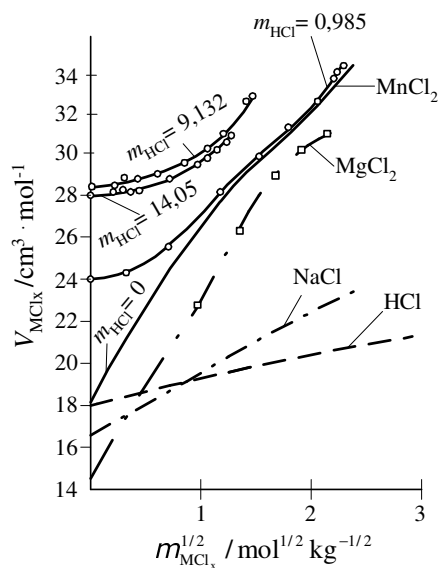
A kristályosítással történő precipitációs műveletek szabályozásának alapja a telítési izotermák és telítettoldat-koncentrációk hőmérséklet-függésének pontos ismerete. Néhány ternér MCl_x - HCl - H_2O típusú rendszer telítési izotermáit mutatja az 5. ábra [1]. Látható, hogy adott összetételű termék, például $LaCl_3$ -víz(1/7) vagy $AlCl_3$ -víz(1/6) kristályvizes só a sósav molalitás növelésével, azaz például HCl gáz besajtolásával csaknem teljesen kiejthető ilyen oldatokból.

Ugyanezen elv szerinti kristályos vegyülettermék-elkülönítés a többi feltüntetett átmenetifém-kloridos rendszer esetében viszont csak a kristályos fázis összetételének megváltozására is figyelemmel, illetve a kadmium-klorid tartalmú oldatoknál csak viszonylag rossz kihozatal mellett valószínűleg meg állandó hőmérsékleten és egyetlen egy precipitációs műveleti fokozatban.

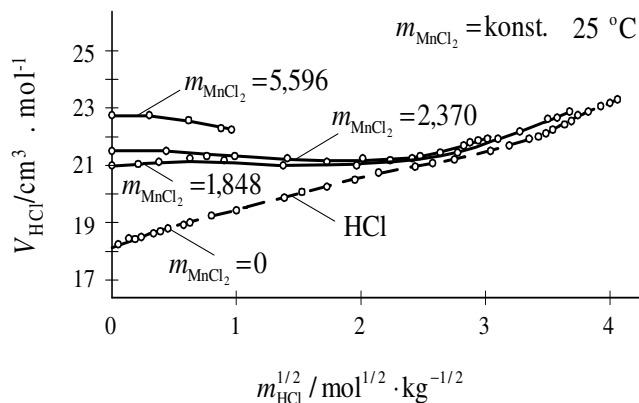


5. ábra MCl_x - HCl - H_2O típusú rendszerek telítési izotermái 25 °C-on

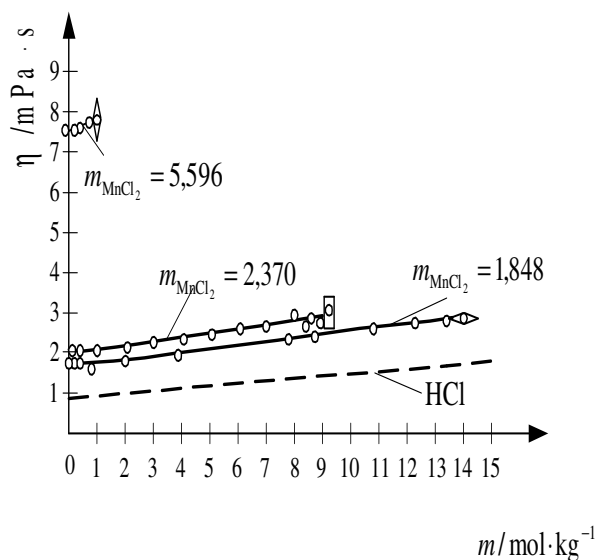
A $MnCl_2$ - HCl - H_2O ternér rendszerben széles összetétel-tartományban és a telített oldatok vizsgálatára is kiterjedően korábban mért adathalmazokat (a térfogati jellemzők és az oldatok dinamikai viszkozitás adatait) a jelen kutatási periódusban újabb nagy pontosságú laboratóriumi mérésekkel bővítettük és a 25 °C-on mért adatokat feldolgoztuk és értékeltük (6-9. ábra) [15].



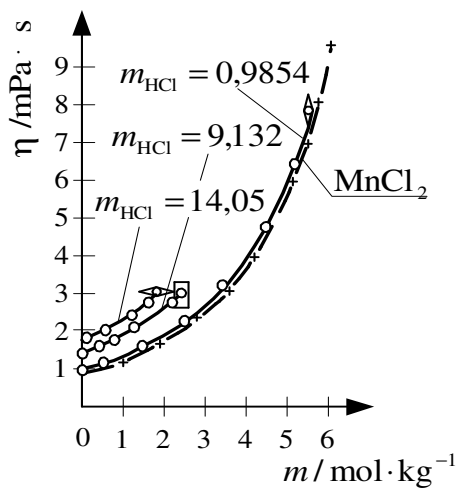
6. ábra A MnCl_2 parciális moláris térfogata a MnCl_2 - HCl - H_2O rendszerben 298 K-en



7. ábra A HCl parciális moláris térfogata a MnCl_2 - HCl - H_2O rendszerben 298 K-en



8. ábra Dinamikai viszkozitás adatok 298 K hőmérsékleten (m_{MnCl_2} = állandó)



9. ábra Dinamikai viszkozitás adatok (m_{HCl} = állandó, $T = 298$ K)

Megállapítottuk, hogy a nagy pontosságú sűrűség adatokból számolt parciális moláris térfogati jellemzők (V_{MnCl_2} , V_{HCl}) molalitás-függése is jelzi az oldat szerkezetének, nevezetesen elsősorban a Mn^{2+} ionok körüli elsőszomszéd ionok és molekulák (Cl^- , ill. H_2O) számának (koordinációjának), geometriai elrendeződésének és komplexkötés-

erősségének megváltozását. A viszkozitás adatok kiértékelése során kimutattuk az erőselektrolit típusú MnCl_2 só viszkozitás-növelő hatásának domináns voltát, különösen a ternér oldatok telítéshez közeli tartományaiban. Ez pedig az oldatfázisú, valamint a szilárd/oldat határfelület-közeli oldatrétegen keresztüli anyagtranszport-folyamatokra gyakorolt hatása által lényeges befolyással bír az ilyen rendszerekből kiejthető szilárd fázis nukleációjára és növekedésére is, vagyis végső soron a szilárd termék tisztaságára, szemcsézettségére, morfológiájára, azaz minőségére.

A mangán(II)-klorid szilárd fázisú termék kiválásánál megfigyelték [16] például, hogy a kristálynövekedés kinetikája függött a precipitátumot alkotó fázis szemcseméretétől. Ezt a jelenséget a szakirodalomban a növekedési sebesség szórásaként (Growth Rate Dispersion, GRD) említik és azt jelenti, hogy az azonos kindulási méretű és ugyanolyan precipitációs körülmények között növekedő szilárd szemcsék nem növekednek azonos sebességgel az időben. Feltételezhető, hogy a többek által elfogadott főbb okok, nevezetesen a diszlokációk száma és szerkezete, a belső feszültségek és deformációk mértéke és az adszorbeálódott szennyezőanyagok hatásain kívül ebben szerepet játszhat a telített és túltelített oldatfázisban az általunk vizsgált fizikai-kémiai sajátságok összetétel-függésében is megjelenő és kimutatott előrerendeződési struktúrálódás diszperziója is.

2.4. Precipitációs folyamatokat szabályozó laboratóriumi reaktor fejlesztése

A precipitációs termékelőállítás szabályozásához és optimálásához, valamint berendezéseinek tervezéséhez és korszerűsítéséhez szükséges ismerni a precipitációs folyamatok mechanizmusát és kinetikáját is, mely terület részletesebb kutatása általában igényli egy-egy kutatóintézeti team és a velük szorosan együtt dolgozó üzemi szakemberek nagyobb csoportjának hosszabb távú együttműködését [17-21].

A precipitátum minőségét (kristályosságát, szemcseméret-eloszlását, a szemcsék felületi/morfológiai jellemzőit) egy-egy adott típusú kristályosító berendezés esetében a *három alábbi alapvető kinetikai jellemző*, nevezetesen a

*nukleáció, a
kristálynövekedés és az
agglomeráció*

egymáshoz képesti viszonya az időben határozza meg. Mindhárom sebesség-összetevő jellemző fizikai-kémiai paramétereit ismerni kell ahhoz, hogy az adott precipitációs rendszer modellezhető legyen. E paraméterek laboratóriumi kísérleti meghatározása vagy egy üzemi kristályosító működése közbeni pontos kimérése azonban nagyon összetett feladat. Ezzel kapcsolatban - a szakirodalomban [19] talált közlésekkel is összhangban - az állapítható meg, hogy a valósághű folyamatmodellezés legfőbb korlátja éppen a mérési adatok nagy bizonytalansága, amit még fel is nagyíthat a felettébb bonyolult matematikai eljárásokból adódó járulékos hiba. A leggyakrabban alkalmazott módszer a részecskegyakoriság /population balance/ számításán alapul [22].

A folyamatos üzemű kristályosító reaktor (precipitátor) kezdeti/induló periódusa után kialakuló állandósult (steady-state) üzemállapotában, amikor a reaktor-jellemzők már

nem változnak az időben, már sokkal könnyebb a túltelítettség mértékét, mint a legfőbb befolyásoló paramétert szabályozni az anyagáramok, a tartózkodási idő és a keverési sebesség változtatásával. A nukleációs folyamatokban elsődlegesen keletkező részecskék (primer kristálykák), az ezek agglomerációja során kialakuló tömörebb "aggregátumok" és ez utóbbiak lazább és terjedelmesebb agglomerátumai (un. "flokkok") L és $L+dL$ közötti mérettartományba eső és térfogategységnyi részecskegyakorisága (number densities) kifejezhető az alábbi mérlegegyenletekkel:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} + G_c \frac{\partial n_c}{\partial L} + \left(\frac{1}{\tau} + k_c' + k_c'' \right) n_c = 0 \quad (15)$$

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} + (G_a + G_c) \frac{\partial n_a}{\partial L} + \left(\frac{1}{\tau} + k_a \right) n_a = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial n_f}{\partial t} + (G_f + G_f' + G_c) \frac{\partial n_f}{\partial L} + \frac{1}{t} n_f = 0 \quad (17)$$

ahol n_c , n_a és n_f a (primer) kristálycsírák, az aggregátumok, illetve a flokkok térfogategységnyi száma, τ a részecskék tartózkodási ideje a reaktorban, L a szemcseméret és t az idő. A k -val jelölt állandók az agglomerációs állandók: k_c' és k_c'' a primer kristálykák számának csökkenésével arányos, azokkal, amelyek aggregátumokká illetve flokkokká álltak össze; k_a pedig az aggregátumokból flokkok keletkezése miatti részecskeszám csökkenéssel arányos. G a növekedési sebességeket jelöli. A primer kristálykák növekedési sebessége G_c ; az agglomerációból adódó növekedési sebességek közül G_a az aggregátumoknak, míg G_f a flokkoknak a kristálykával való összenövéséből, a G_f' pedig a flokkoknak az aggregátumokkal való összenövéséből adódó kinetikai jellemző.

A kristálynövekedési folyamat fenomenológiai leírása például általában az alábbi két konszekutív lépés feltételezésén alapul:

1) az oldott anyag vagy az oldatban lévő szolvatált (vizes rendszerekben: hidratált) és többé-kevésbé előre rendeződött "oldatcsomó" (cluster) transzportja a határfelülethez, majd végbemegy a

2) határfelületi reakció (kiválási/precipitációs folyamat), amelynek során a határfelülethez érkezett új anyag beépül a kristályrácsba.

A valóságban a kristálynövekedési folyamat azonban ennél sokkal összetettebb:

- a növekvő kristály felületén létezik egy adszorpciós réteg, amelyben kisebb a rendezettség, mint a kristály belsejében,
- a kiváló oldott anyagnak deszolvatálódnia is kell, miközben a határfelület felé vándorol és
- azoknak az oldószer molekuláknak, amelyek a deszolvatációs folyamat közben szabadulnak föl, el is kell vándorolniuk a határfelületről az oldat belseje felé;
- a részlegesen deszolvatálódott anyag ezután átdiffundál az adszorpciós rétegen, amíg egy energetikailag alkalmas helyre (pl. felületi diszlokációhoz) nem kerül a rácsban, miközben
- a maradék hidratburkának vízmolekulái ellenáramban, kifelé kell diffundáljanak az

adszorpció rétegen keresztül.

A kiválási/kristályosodási folyamat részfolyamatainak bonyolultsága ellenére a kristályosító berendezések kinetikai modellezésénél figyelembe vett kristálynövekedési sebesség (G_c) kifejezések részben az anyag(tömeg)transzport sebességével:

$$G = k_d (C - C_i), \quad \text{illetve a} \quad G = k_r (C_i - C^*)^r \quad (18)$$

határfelületi precipitációs folyamat/reakció sebességével írják le a két fő részfolyamatot, ahol

C_i az oldott (kiváló/precipitálódó) anyag határfelületi koncentrációja,

C az oldott anyag koncentrációja az oldat belsejében (bulk),

C^* a telített oldat koncentrációja (oldhatóság),

k_d az anyagtranszport sebességi állandója és

k_r a határfelületi kiválási folyamat (r -ed rendű reakció) sebességi állandója.

Amennyiben a határfelületi folyamat kinetikailag első- vagy másodrendű, akkor az utóbbi egyenlőség kifejezhető az alábbi módon:

$$G = \left(\frac{k_d k_r}{k_d + k_r} \right) S, \quad \text{ha } r = 1, \text{ ill. } G = k_d \left[\left(1 + \frac{k_d}{2k_r S} \right) - \sqrt{\left(1 + \frac{k_d}{2k_r S} \right)^2 - 1} \right] S, \quad \text{ha } r = 2. \quad (19)$$

E kifejezésekben S a kristályosodás hajtóerejének tekintett túltelítettség: $S = C - C^*$. Gyakran előfordul, hogy a transzport folyamat és a határfelületi leválási folyamatok közül az egyik a precipitációs folyamat egészét meghatározó folyamat és ennek kísérleti tanulmányozása a kinetikai vizsgálatok egyik fontos eleme. Ehhez célszerűen az Arrhenius-féle aktiválási energia (E_{akt}) meghatározása is szükséges lehet, melynek értelmezése:

$$k_g = \Omega e^{(-E_{akt}/RT)}, \quad (20)$$

ahol k_g a gyakorlatban leggyakrabban használt (effektív) kristálynövekedési állandót a

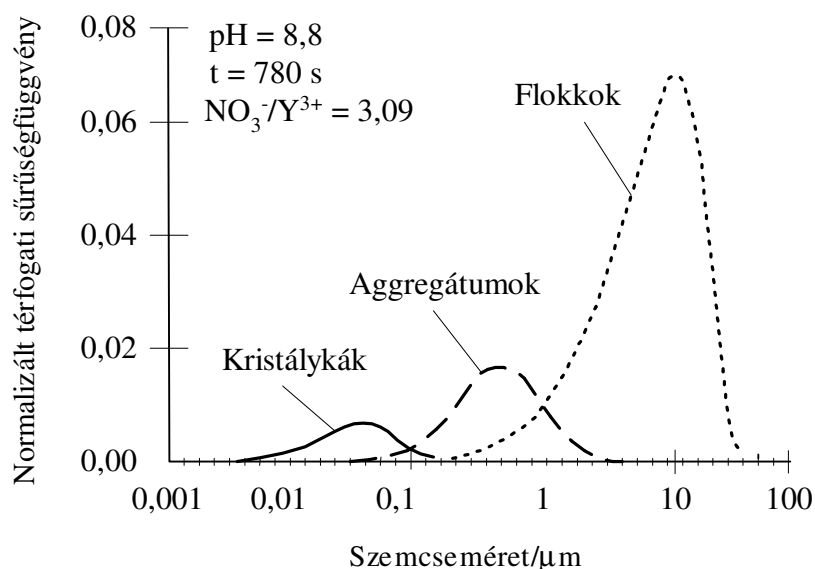
$$G_c = k_g (C - C^*)^g = k_g S^g \quad (21)$$

effektív (bruttó) lineáris kristálynövekedési sebességi egyenlettel veszik figyelembe.

A precipitációs folyamat egésze szempontjából ugyancsak fontos további kinetikai jellemzők (G_a , G_f és G_f^*) és a nukleáció adott konkrét rendszerekre vonatkozó értelmezésére és leírására a kristálynövekedés fentebb részletezett modellezésénél változatosabb példákat találhatunk a szakirodalomban[19-22], amelynek oka - a matematikai leírás különböző egyszerűsítő megoldásai mellett - nyilvánvalóan a különböző precipitációs rendszerek egyedi kémiai és oldatszerkezeti sajátosságaiban keresendő.

A kristályosítóban az állandósult állapotra méréssel (SEM, TEM, Coulter Counter, Image Analysis) - mint már említettük, általában nem kis hibával - meghatározható méreteloszlás adatok és a feltételezett modell illesztése alapján legtöbbször olyan normalizált sűrűségfüggvényeket határoznak meg, amilyenre a 10.ábrán mutatunk be

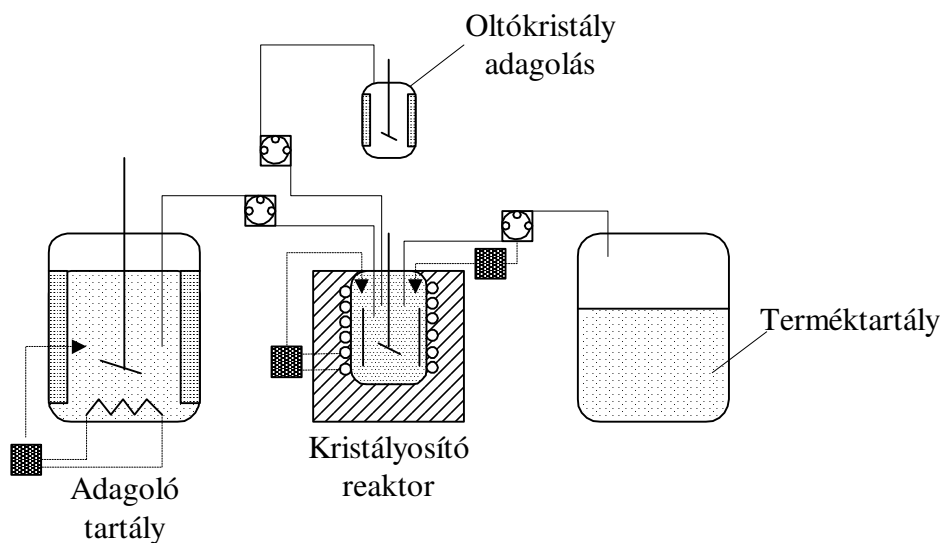
egy jellemző példát [19].



10. ábra

`MSMPR` (Mixed Suspension Mixed Product Removal) típusú folyamatos üzemű precipitációs reaktorban (kristályosítóban) előállított ittrium-hidroxid-nitrát termékre (kristálykák, aggregátumok és flokkok) meghatározott részecskeméret szerinti normalizált sűrűségfüggvények

A laboratóriumi kísérleteket többnyire jól kevert tartályokban végzik oltó-kristálykák/szemcsék adagolása mellett vagy szilárd oltóanyag adagolása nélkül. Ezekben a reaktorokban a szuszpenzió állapota hidrodinamikai szempontból is általában jól definiált, ami a modell-alkotás szempontjából különösen lényeges. (A 11. ábra egy ilyen, oltószemcse bekeveréses és folyamatosan működtetett kristályosítót szemléltet.)

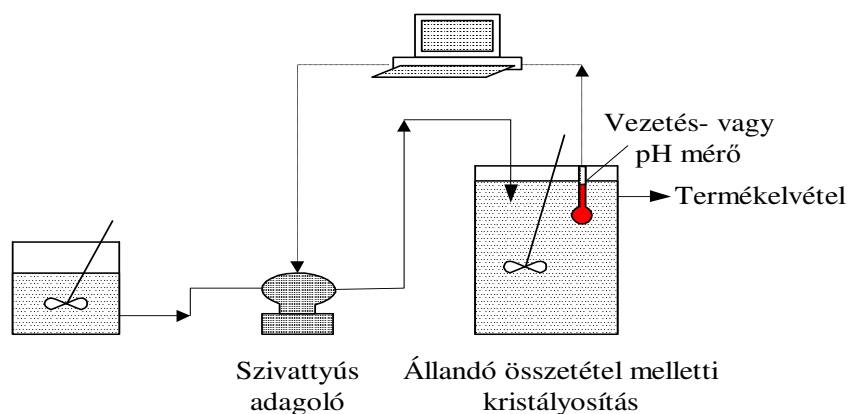


11. ábra

Folyamatos üzemű, oltószemcse bekeveréses precipitátor/kristályosító vázlata

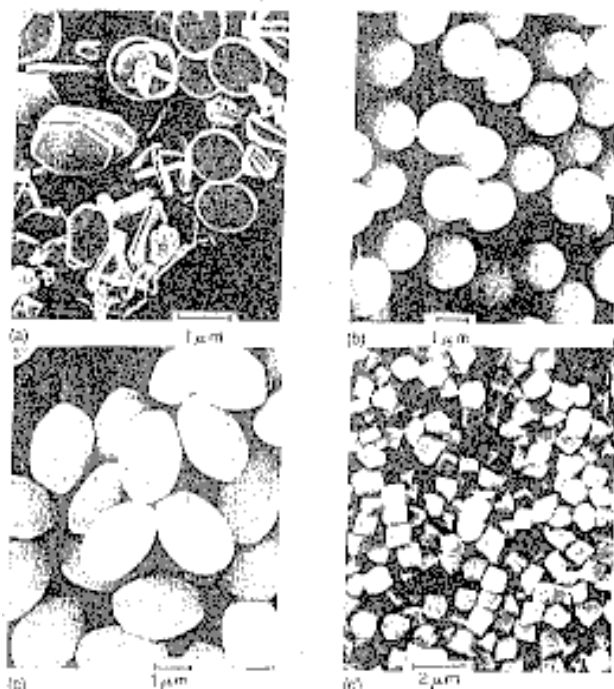
A rendszer túltelítettségét elérhetjük hűtéssel, fűtéssel, az oldószer elpárologtatásával/kivonásával, hígítással, kisózással vagy kémiai reakcióval - természetesen az adott rendszer sajátosságaitól is függően. A túltelítettség fenntartása és szabályozása történhet például az oldatösszetétel állandó értéken tartása által (12. ábra). Az *oxidos-hidroxidos precipitátumok* (kristályos szemcsés termékek) előállítására szolgáló rendszereknél általában az oldatfázis pH-ját mérjük, mivel ez utóbbi rendszereknél a termékminőség legfőbb befolyásoló paramétere az oldat hidrogénion-, illetve hidroxidion aktivitása.

Mérés-adatgyűjtés és szabályozás



12. ábra

Félfolyamatos üzemű és az oldatösszetételre szabályozott precipitációs reaktor (kristályosító) vázlata



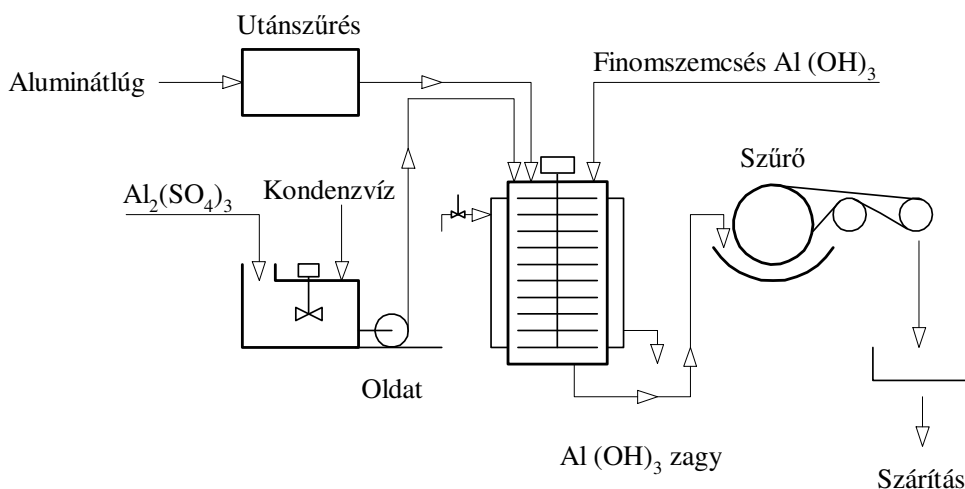
13. ábra Vizes közegű precipitációval előállított monodiszperz termékek[23,24]
a) hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), b) kadmium-szulfid, c) vas(III)-oxid, d) kadmium-karbonát

Finomszemcsés és monodiszperz precipitátumot *homogén nukleációval* úgy lehet előállítani, hogy az általában híg oldat teljes térfogatában egyidejűleg idézzük elő azt a túltelítettségi fokot, amelynél a homogén nukleáció szinte robbanásszerűen beindul. Eközben a túltelítettségi fok is lecsökken, s amennyiben ezt az alacsonyabb túltelítettségi szintet sikerül hosszabb ideig fenntartani, akkor a kristálykák egyenletesen növekedhetnek és egyenletes szemcsézetű terméket nyerhetünk (13. ábra).

Ilyen anyagok (fémvegyületek) előállítása manapság például egyes különleges műszaki kerámiák [23,24] és szuperfinom szemcsés fémporok előállításához is elengedhetetlenül szükséges.

2.5. Precipitációs kísérletek hidroxid-termékek laboratóriumi előállítására

A Fémkohászattani Tanszéken a MAL Rt. megbízásából és támogatásával végzett kutatás-fejlesztési munkáink [25,26] egyike szorosabban kapcsolódott az ajkai üzemben a közelmúltban kifejlesztett újszerű anyagleválasztási technológia szerint gyártott, különleges minőségű, ún. szuperfinom szemcsézetű $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitátumok néhány anyagtulajdonságának (szemcsézet, alaki jellemzők, fajlagos felület és a folyási tulajdonságok kapcsolatának) vizsgálatához. Az üzemben sikeresen bevezetett gyártástechnológia folyamatvázlatát a 14. ábra szemlélteti.



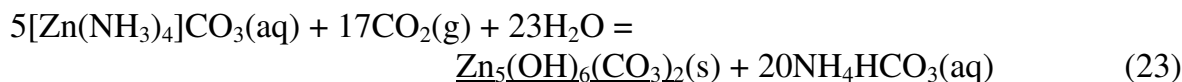
14. ábra A MAL Zrt. ajkai üzemében felépített precipitációs reaktorról folytatott gyártástechnológia folyamatvázlata

Ebben az üzemi rendszerben – a 11-12. ábrákon szemléltetett adagolási és szabályozási elvekkel összhangban – az erősen lúgos (szabad NaOH-ot is tartalmazó), s az üzemi, Bayer rendszerű timföldgyártási körfolyamatból származó aluminátlúg (nátrium-aluminát oldat) „megbontását”, azaz az oldhatatlan $\text{Al}(\text{OH})_3$ kristályos vegyülettermék kiejtését valójában itt is a pH szabályozásával valósítják meg, mégpedig a savasan hidrolizáló $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ vizes oldatának finoman szabályozott adagolásával.

A fentebbihez hasonló technológiai oldatok és egyéb fémtartalmú hulladékoldatok precipitációs kezelésének laboratóriumi vizsgálata céljára a közelmúltban a Metallurgiai és Öntészeti Tanszék hidrometallurgiai laboratóriumában is összeállításra került egy számítógéppel vezérelhető keverős precipitációs reaktor egy Európai Unió nemzetközi kutatási projekt [27] keretében. A Miskolci Egyetemen belül is több tanszék együttműködésében folyó kutatási projekt egyik részelemét képezte annak vizsgálata, hogy a cinktartalmú másodnyersanyagok (oxidos-hidroxidos iszapok [28-30], sovány ércek [31], vagy az acélgyártás cinktartalmú porai [27,32]) ammóniás ammónium-karbonátos lúgzása után nyerhető $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -os és a cinket $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_x]\text{CO}_3$ –os formában tartalmazó oldatokból a laboratóriumi precipitációs reaktorban hogyan lehet például CO_2 gáznak vagy forró vízgőznek a bevezetésével kiejteni a cinket karbonát, ill. hidroxid-karbonát formájában [27,33]. A $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ összetételű hidroxid-karbonát vegyületfázis termodinamikai adatait [34] használva néhány csapadékképződési reakcióra (22-24) kiszámítottuk ezeknek a feltételezett precipitációs reakcióknak a K egyensúlyi állandóit is. Melegítéssel megbontva a cink-komplexekeket, például valószínűsíthető az alábbi reakció:



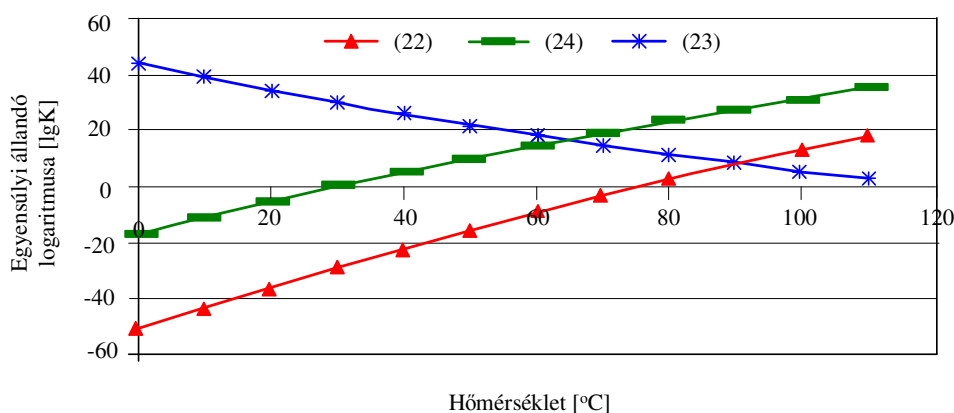
Szén-dioxid gáznak az elnyelésével történő leválasztásra pedig például a következő:



Az ammónia vizes oldatát, lévén gyenge bázis, egy erősebb lúggal, például NaOH -dal is meg lehet bontani, ami az adott rendszerben például az alábbi folyamattal jellemezhető:

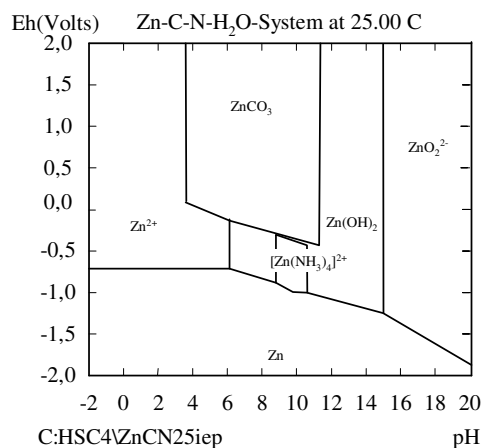


E háromféle precipitációs folyamat K egyensúlyi állandóinak a logaritmusait a 15. ábrán vázoltuk a hőmérséklet függvényében.

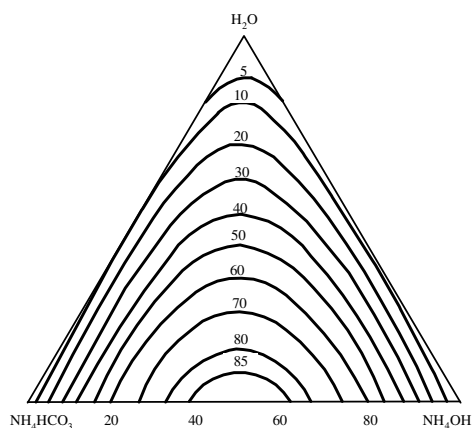


15. ábra Az ammóniás cink-karbonát komplexek csapadékképződésre vezető bontása a 22, 23 és 24 reakciók szerint a hőmérséklet függvényében

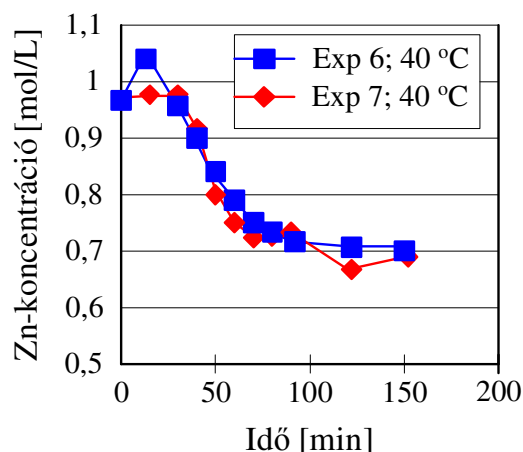
A vonatkozó Pourbaix diagramok [34] (16/a. ábra) és a fellelhető oldhatósági adatok [34,35] (16/b. ábra) alapján megtervezett kísérlet-sorozattal igazoltuk (17. és 18. ábrák), hogy akár a szénsavazás, akár a termikus bontás (például forró vízgőz bevezetése által) eredményes lehet a cink visszanyerésére és előnyösen beilleszthető a *Redilp* projekt [27] keretében kifejlesztendő gyártástechnológiai körfolyamatba, mivel gyakorlatilag újabb reagens rendszerbe vitele egyik esetben sem szükséges. Egy ilyen megoldás pedig kifejezetten előnyös lehet a teljes eljárás gazdaságossága szempontjából is.



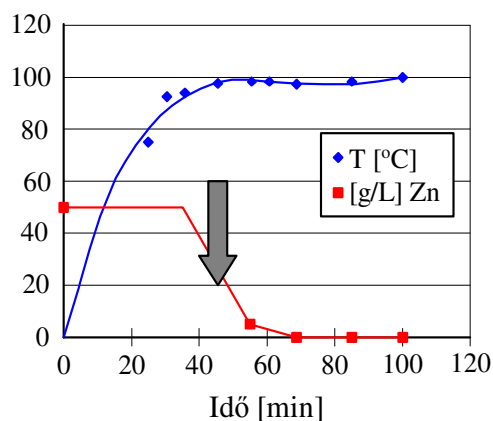
16/a. ábra A legnagyobb stabilitású vegyületek/ionok a Zn-C-N-H₂O rendszerben 25 °C-on



16/b. ábra Cinkre telített oldatok izo-koncentrációs (g Zn/dm³) vonalai a H₂O – NH₄HCO₃ – NH₄OH – (ZnO) rendszerben 25 °C-on [35]



17. ábra A cinkkietés folyamata az idő függvényében CO₂ elnyelésével [27,33]



18. ábra A cinkkietés folyamata az idő függvényében ~100 °C-os vízgőz bekeverésével [27,33]

2.6. Precipitáció híg oldatokból

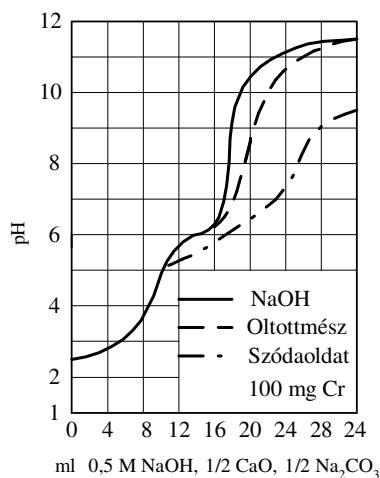
Egyes különleges fémkohászati termékek, például a monodiszperz és nagy tisztaságú fém- és vegyületporok vagy nanoméretű szemcsés anyagok vizes közegű precipitációs módszerekkel történő előállítása során legtöbbször eleve nagy oldószer tartalmú, azaz híg oldatokkal kell dolgozni ahhoz, hogy el lehessen kerülni a termékszemcsék agglomerálódását és flokkok kialakulását. A hagyományos nagyipari hidrometallurgiai eljárásokhoz kapcsolódó mosási/öblítési műveleteknél és számos más fémipari (galvánüzemek, vegyipari cégek) vizes közegű eljárásaiban pedig egészen nagy volumenben fordulnak elő olyan híg technológiai oldatok, amelyek tisztítása/kezelése elengedhetetlenül szükséges.

2.6.1. Iszapvisszakeverés és magnézium-oxidos precipitációs kísérletek

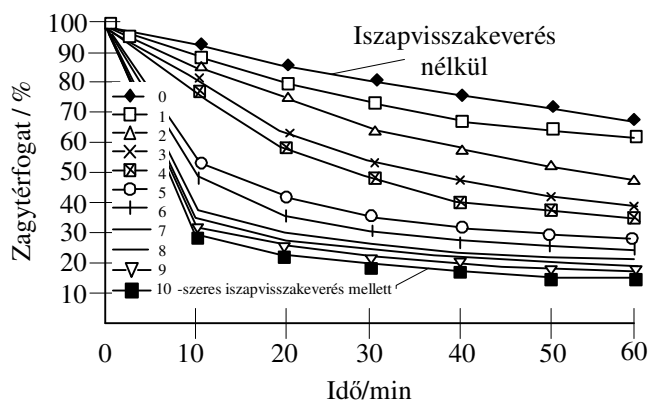
A hidrometallurgiai ipar számára meghatározó jelentőségű, de egyben környezetvédelmi szempontok miatt is nagyon fontos az, hogy az átmenetifémek és a nehézfémek legtöbbje oxidjának, illetve hidroxidjának oldhatósága kifejezetten csekély. Ezt többcélúan ki lehet használni: néhányuk előállítása (pl. alumínium, titán) is ezen alapul, de ez a tulajdonságuk a technológiai oldataik kezelésénél, tisztításánál és a hulladékhulladatok ártalmatlanításánál is előnyös lehet.

A hidroxidos leválasztás jósága az oldatfázis maradékion koncentrációja mellett függ a kiülepedett iszap szilárdanyag-tartalmától és konzisztenciájától is. Erős és vízben jól oldódó bázis (pl. NaOH) adagolása mellett precipitációnál (19. ábra) finoman szabályozott, például a potenciometrikus titrálásnak megfelelő körülmények között lehet a legtokéletesebben és legtisztábban leválasztani a hidroxid terméket. Erre alkalmas technológiai berendezés elvi vázlata a 12. ábrán látható.

Amennyiben a hidroxid precipitátum ülepedését - idegen anyagok (pl. flokkuláló, illetve ülepedést segítő egyéb adalékok) bevitelével nélkül célszerű, esetleg kifejezetten kívánatos javítani, akkor a Tanszéken is kipróbált [36] részleges iszapvisszakeveréses eljárás (20. ábra) kifejezetten kedvező eredményt adhat.



19. ábra Potenciometrikus titrálás savas króm(III)-szulfát oldatból [37]

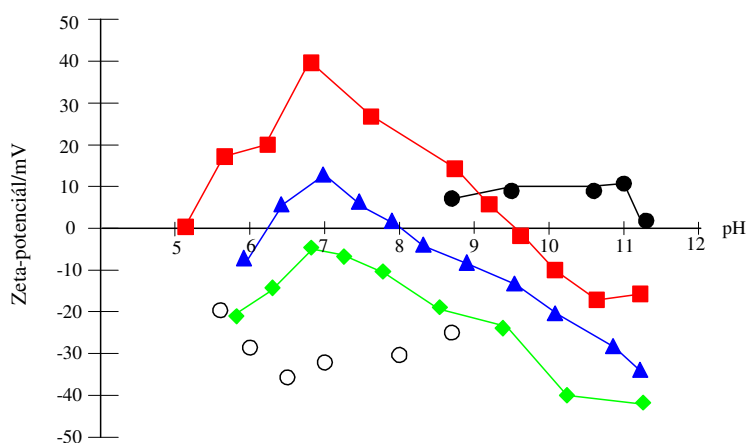


20. ábra Részleges iszapvisszakeverés precipitáció hatása az ülepedésre ZnCl₂-os oldat NaOH-os precipitációja során

Tudomásunk szerint, ezt a nagyon hatékony módszert Magyarországon sehol sem alkalmazzák, sőt ezideig ki sem próbálták, feltételezhetően a módszer ismeretlensége miatt.

Oldattisztítási célból történő leválasztás esetén emellett esetenként az is kifejezetten előnyös lehet, ha a hidroxidionokat szolgáltató reagens maga is egy rosszul oldódó bázis, például magnézium-hidroxid, amelyet elvileg akár magnézium-oxid formában is lehet adagolni a rendszerhez. A csekély oldhatóságú átmenetifém- és nehézfém-oxidok/hidroxidok vizes közegű határfelületi és elektrokinetika viselkedésével szemben az oldatlan $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ -ot is tartalmazó vizes szuszpenziókban a MgO szemcsék felületi töltése ugyanis még az erősen lúgos (8,5 ... 11,2) pH tartományban is kissé pozitív (21. ábra). (A 21. ábrán egy jellemző példaként feltüntetett hidroxidos réz precipitátumoké viszont ugyanebben a pH tartományban már inkább negatív.)

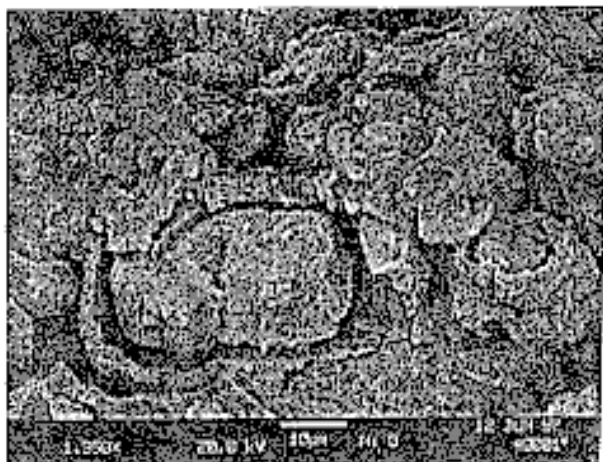
Ezeknek a lézerfény-szórásos ELS (electrophoretic light scattering) zeta-potenciál méréseknek [38] az eredményei megerősítették azt a feltételezést, miszerint a MgO -ot is még feleslegben tartalmazó átmenetifém-, illetve nehézfém-hidroxidos precipitátumok kiválási mechanizmusa egyik fontos lépése az ellentétes felületi töltésű szemcsék *heteroaggregálódása*.



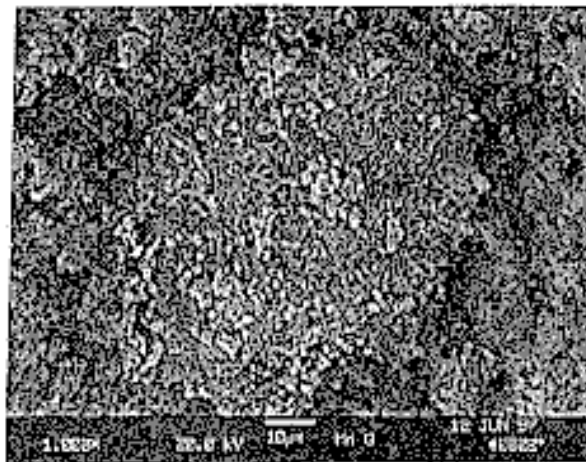
21. ábra A zeta-potenciál változása a pH -val tiszta vizes MgO szuszpenziókban (●), valamint kiinduláskor változó mennyiségű CuCl_2 -ot { $c = 0,02(\text{o})$; $0,05(\diamond)$; $0,1(\Delta)$; és 2 mmol/dm^{-3} () }tartalmazó és NaOH -dal különböző pH-ra beállított rendszerekben

Az oldatkezelési célból leválasztott hidroxid csapadékokat tekintve ugyanis elsősorban technológiai szempontból fontos az, hogy a heteroaggregálódási mechanizmus következtében jóval gyorsabban ülepedő, jobban tömörödő és könnyebben szűrhető precipitátumot kapjunk. A hidroxidos fémleválasztástól remélhető technológiai előnyök [39] tudományos háttérének részletesebb vizsgálata során szükséges volt tanulmányozni a heteroaggregálódással kapcsoltnak feltételezett precipitációs folyamatban kivált szilárd termék kémiai összetételét és morfológiáját is. Ezeket a vizsgálatokat a vas(III)-, a króm(III)-, a réz(II)-, a nikkel(II)-, a cink(II)- és a Mn(II) -kloridok híg binér vizes oldataiból magnézium-oxid por bekeverésével leválasztott oxidos-hidroxidos precipitátumok elektronmikroszkópos (AMRAY 18307 SEM) és röntgen spektroszkópiás (EDAX mikroszondás) elemzésével végeztük el félszáz különböző mintán [40].

A feleslegben még oldatlan magnézium-oxidot/hidroxidot is tartalmazó szilárd fázisok kémiai összetétele és struktúrája is igazolta a heteroaggregálódás bekövetkeztét a precipitáció során (22-23. ábra).



22. ábra 50 mmol/dm⁻³ kiindulási NiCl₂ tartalmú oldatból MgO -dal (Jelšava, 700 °C) leválasztott precipitátum SEM felvétele
1 - heteroaggr. Ni, Mg, Fe, és Cl tart.-al,
2,3 - újrakristályosodott, zöm. Mg tart. burok



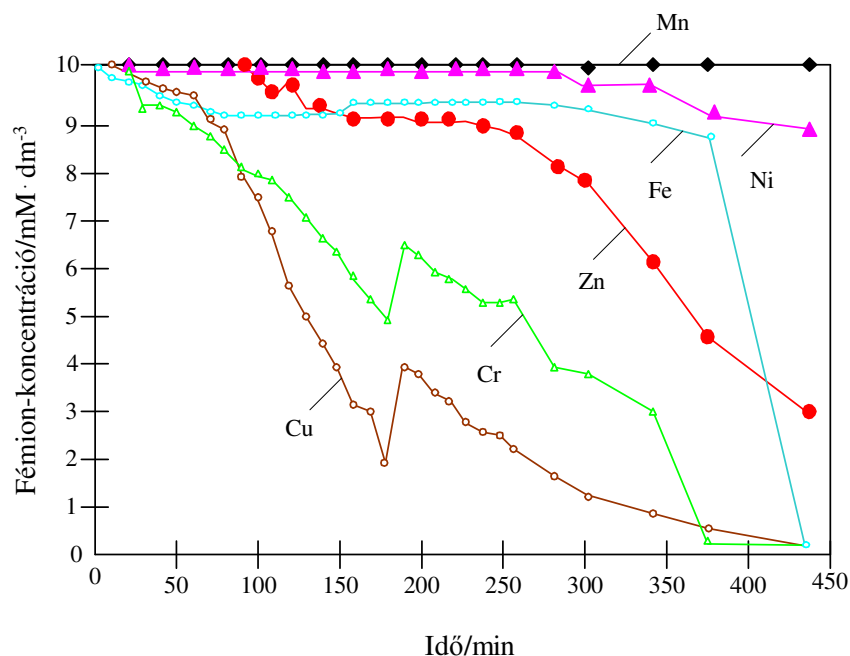
23. ábra 50 mmol/dm⁻³ kiindulási MnCl₂ tartalmú oldatból MgO-dal(Jelšava, 700 °C) leválasztott precipitátum SEM felvétele
1 - heteroaggr. Mn, Fe, Mg és Cl tart.-al,
2 - törmelékes képz.Mn, Fe és kevés Mg tartalommal.

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek és a mikroszondás vizsgálatok kiértékelése alapján az alábbi következtetéseket lehetett levonni:

- A legkedvezőbb szemcseösszetételű (vagyis a legdurvább) precipitátumok az 50 mmol/dm³ kezdeti fémion tartalmú cink-kloridos oldatokból történt leválasztásnál adódtak, ahol a precipitátum szemcsézete < 200 μm-es méretű volt. Az 50 mmol/dm³ kezdeti fémion tartalmú oldatokból leválasztott precipitátumok szemcsefinomsági sora: Zn > Cr > Fe > Cu > Ni és Mn. Az 5 mmol/dm³ -es kezdeti fémiontartalmú oldatok közül a réz-kloridos oldatból levált csapadék szemcsézete volt a legdurvább (<200 μm) és a szemcsefinomsági sorrend pedig a következőképpen alakult: Cu > Zn és Mn > Fe és Ni > Cr.
- A nehézfémek precipitátumai a vizsgált rendszerekben szabálytalan alakúak, kristályos megjelenésűek és viszonylag durva szemcsézetűek voltak.
- A nehézfém tartalmú precipitációs szilárd fázisok mellett finom szemcsézetű MgO részecskék és a nehézfém tartalmú fázisokat körülvevő, burokszerű magnézium-oxidos képződmények is találhatóak voltak, mely utóbbi, „kvarcrosza”-szerű és ultrafinom méretű képződmények nagy valószínűséggel az oldatból másodlagos kristályosodással keletkeztek.
- A nehézfémek ionjait tartalmazó szilárd fázisok zöme heteroaggregátum, amelyek az 5 mmol/dm³ kiindulási koncentrációjú oldatok esetében a nehézfémionokon kívül tartalmaztak magnéziumot (vasat), az 50 mmol/dm³ kiindulási koncentrációjú oldatok esetében pedig még klór is beépült a precipitátum szerkezetébe.
- A cink-kloridos oldatból levált precipitátumban Zn -et és Cl -t tartalmazó (Mg nélküli) fázisokat is ki lehetett mutatni. A réz esetében pedig, kis mennyiségben

ugyan, de megfigyelhetők voltak olyan szalagszerű képződmények is, amelyek szintén Mg nélküli fázisok lehetnek, bár pontos összetételüket nem sikerült tisztázni egyértelműen.

A fenti megállapításokat a statikus precipitációs kísérletek eredményei alapján tettük meg. Ezekben a vizsgálatokban a hidrodinamikai hatást kizártuk azáltal, hogy a leválasztási műveletet keverés nélkül és viszonylag hosszú idő alatt hajtottuk végre.



24. ábra Átmenetifém ionok hidrolízise Jelšava-i (ipari) magnézium-oxidon
 10 g 1,5 mm <d<2,5 mm minta 100 cm³ egyenként 10 mM·dm⁻³ iont tartalmazó oldat
 Keverés: 120 min⁻¹

Ezzel párhuzamosan elvégeztük a dinamikus precipitációs rendszerek vizsgálatát is, amelyeknél a hidrodinamikai hatás erőteljesen érvényesült, ugyanakkor ezekben a rendszerekben nyomon tudtuk követni a leválási folyamatok időbeli változását is (24. ábra), ahol technológia-tervezési szempontból különösen figyelemre méltó az a felismerés, hogy a Cu és Cr kivételével, valamennyi vizsgált kation precipitációja időben nagyon elhúzódva indult meg; a Mn(II)-kloridos oldatokból pedig ennyi idő alatt gyakorlatilag nem is vált ki csapadék.

2.6.2. Kémiai és elektrokémiai redukción alapuló precipitációk

Túl a harmadik ezredév fordulóján, a hidrometallurgiai eljárásokkal feldolgozható anyagok köréről elmondható, hogy közöttük egyre nagyobb súllyal szerepelnek és egyre növekvő jelentőségűek az ún. másodnyersanyagok és a fémtartalmú hulladékok [41-50]. A fémkinyerést, ill. fémek visszanyerését célzó hidrometallurgiai műveletek leghatékonyabb módszerei közé tartoznak az elektrolitikus/elektrometallurgiai precipitációs módszerek.

Szabályozott potenciálú elektrolízissel például nagyon ötletesen és hatásosan oldották

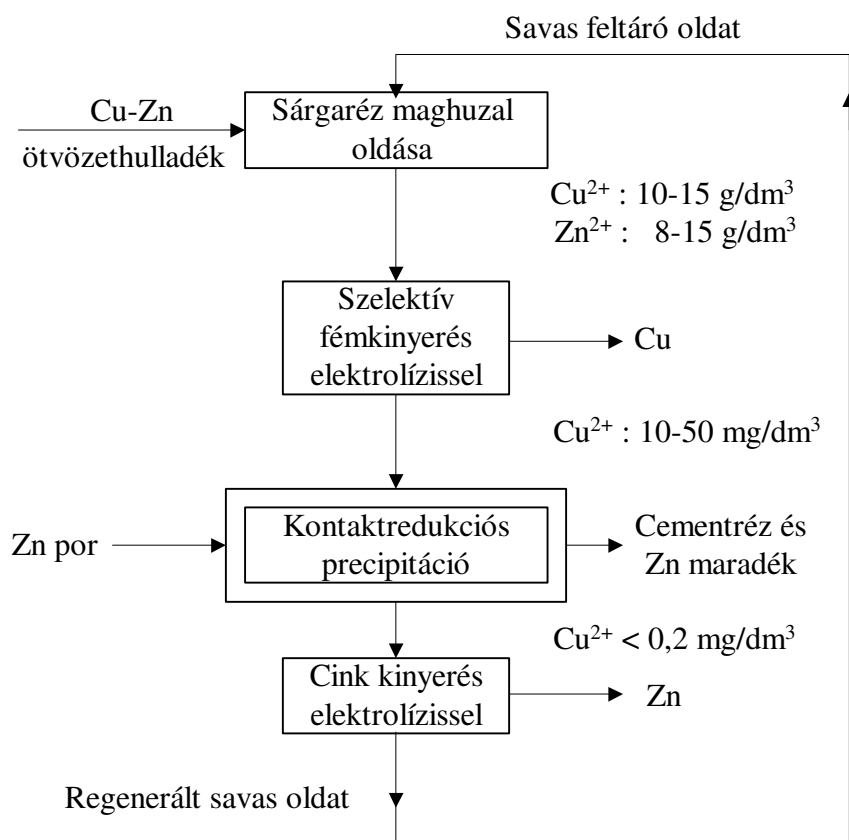
meg [51] egyes elektronikai és galvánipari technológiai hulladékoldatok réz és nikkel tartalmának visszanyerését, továbbá a szennyezett nikkel alapú szuperötvözetek fémes hulladékainak feldolgozását [52] is diafragmás elektrolizáló cellában.

Az elektrolizáló cellák és berendezések konstrukciós fejlesztésének egy másik kiemelésre érdemes újabb eredménye[53] az a "3PE" elnevezésű (**P**ulsated **P**ercolated **P**orous **E**lectrode) nagy felületű katód-kialakítás, ahol a katódtérben a vizes közegben lebegtetett porózus, szemcsés karbon granulátum felületére választható le például galvánüzemi híg hulladékoldatok cink-, réz- és nikkeltartalma.

2.6.3. A cinkporos kontaktredukció modellje

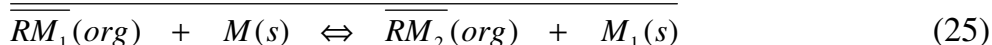
A hidro-, ill. elektrometallurgiai műveletek egyik kritikus pontja a termékek (fém, fémvegyület) tisztaságát jelentős mértékben meghatározó oldatkezelési/tisztítási eljárások hatásossága. Gyakorta magát az elektrolitikus fémkinyerést is zavaró és annak hatásfokát is csökkentő szennyező ionokat tehát mindenképpen el kell távolítani.

Egyes rendszerekben, például a 25. ábrán látható vizsgált esetben[41] is, a kontaktredukciós (cementációs) oldattisztítással olcsón és hatékonyan lehetett ezt a kívánt célt elérni.



25. ábra Volfrámhuzal-gyártási fémötvözet hulladék hidrometallurgiai újrahasznosításának folyamatvázlata

Oldattisztítási célból hatásosan alkalmazhatók a folyadék-folyadék (ún. oldószeres) extrakciós elválasztási módszerek is. Ezek szelektivitása általában nagyon jó, de drága reagensanyagokkal és több műveleti fokozatban dolgoznak. Ilyen rendszerekben költségcsökkentő megoldás lehet az, hogyha kontaktredukciós precipitációval közvetlenül a szerves fázisból ejtjük ki a fémeket. Laboratóriumi körülmények között vizsgálták [54] például az arany cementálását a TBP (tributil-foszfát) és a D2EHPA (di-2-etilhexil-foszforsav) extrahálószeres kerozin oldataiból cinkkel, illetve az ólom kiejtését is a D2EHPA fázisból [55]. Ilyenkor az alkalmasan megválasztott és a redukálendő fémnél elektronegatívabb cementáló fém az alábbi séma szerint redukál:



ahol M_1 a precipitálandó fémion, M_2 a redukáló/kiejtő szerként választott szilárd cementáló fém és R a szerves extrahálószer (TBP, D2EHPA, stb.). Ezzel a megoldással csökkenteni lehet az oldószeres extrakciós elválasztási műveletek számát (elvileg ugyanis teljesen elmaradhat a vizes fázisú reextrakciós művelet), s ezáltal javulhat a teljes fémkinyerési eljárás gazdaságossága is.

A kontaktredukciós precipitációs műveletek tervezéséhez, intenzifikálásához és optimalizálásához ugyanakkor a lejátszódó folyamatok mechanizmusát is ismernünk kell. A cementáció végbemenetelének egyik újabb elméleti leírása az elektrokémiai korróziós folyamatok modellezésénél is használt *keverékpotenciál hipotézis*en alapul [56]. E modell érvényességének kísérleti bizonyítására illetve a kontaktredukciós folyamat mechanizmusa felderítése céljából már többen [57-60] és sok hirometallurgiai szempontból fontos rendszeren végeztek olyan *forró korongelektrodos* laboratóriumi méréseket, amely bizonyítottan az egyik legalkalmasabb kísérleti módszer a cementációs folyamat kezdeti lépéseinek tisztázására. Az ipari cementációs reaktorokban lejátszódó jóval összetettebb kontaktredukciós kémiai precipitációs folyamatok vizsgálatára viszont csak a közelmúltban tettek kísérletet néhányan [61-63]. A gyakorlatban használt cementációs reaktorokban lejátszódó összetett folyamatok ugyanis - különösen a kezdeti periódus utáni állapotot, illetve folyamatokat tekintve - az alábbi okok miatt nem modellezhetők kielégítően pusztán csak a keverékpotenciál elmélettel:

- a ténylegesen reagáló határfelületek menti hidrodinamikai viszonyok és az anyagtranszport folyamatok nagyon bonyolultak és időben is változnak,
- a teljes szilárd-oldat határfelület és az adott időpillanatban reagáló aktív felület-részek nagysága egyaránt változik az időben,
- az elektrolitoldat összetételének változása módosítja az ionaktivitásokat és a transzport folyamatokat,
- a valóságos rendszerekben az elektrokémiai redox folyamatok mellett számolni kell a lehetséges oldatfázisú komplexképződési, hidrolitikus és kémiai redukciós mellékreakciókkal is,
- felületi lerakódások képződhetnek és
- a reakció-határfelületek lokális hőmérséklet-eloszlása és nyomás viszonyai is változnak (időben nehezen követhető, fluktuáló módon) a folyamat előrehaladtával.

Egy jól kevert (pl. a 12. ábrán vázoltához hasonló felépítésű) poradagolósos kontaktredukciós precipitációs reaktorban végbemenő folyamatok leírására jó közelítéssel mégis alkalmas lehet és ajánlható az alábbi módszer [63]. Az esetek többségében ugyanis az oldatból a cementálószer felületére kiváló fémion koncentrációjának csökkenése ($C(t)$ ill. $C^\circ_{t=0}$) a

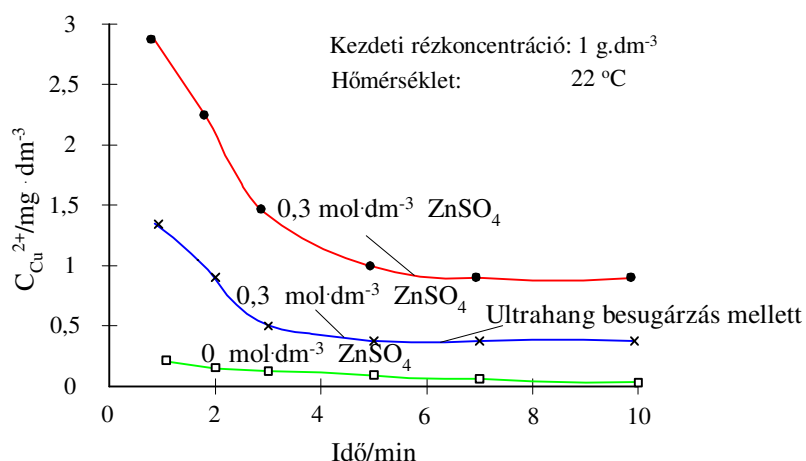
$$dC/dt = - a k_m C = - a^* m k_m C, \text{ illetve integrálva a } C/C^\circ = \exp(- a^* m k_m t) \quad (26)$$

alakú egyenlettel - elsőrendű kinetikát feltételezve - formálisan leírható és az adott körülmények között állandó értékűnek vett k_m (bruttó) anyagátadási együttható mellett szorzótényezőként szereplő $a^*m(t)$ paraméter illesztésével a reduláló fémpor összes aktív katódos felületének időbeli változása (csökkenése) is figyelembe vehető, ahol a^* a cementálószer tömegegységre számított teljes határfelületét és m pedig az egységnyi reaktor- ill. szuszpenziótér fogatban foglalt tömegét jelöli. Azonos szemcseméretű (d) és gömbszerű cementáló por esetén $a^* = 6/\rho_{Me}d$ és például egy lapátkeverős reaktor és egy jól és egyenletesen kevert szuszpenziós (steady state) rendszer jellemző paramétereinek ($V, L, N, N_{po}, \epsilon; \nu, D$) függvényében a k_m anyagátadási együttható is kifejezhető az alábbi, dimenzió nélküli tagokat tartalmazó *Frossling* egyenlettel:

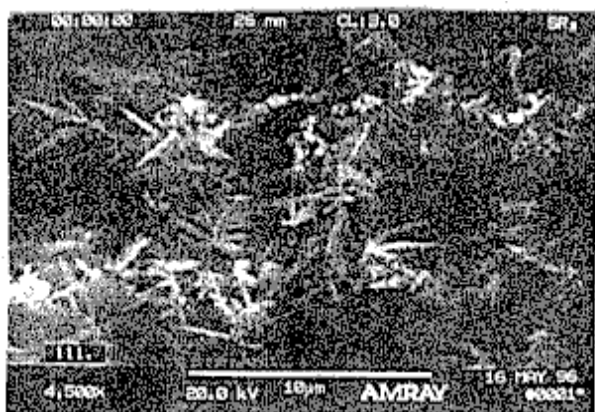
$$Sh = A + B Re^\alpha Sc^{1/3}, \quad (27)$$

ahol a Sherwood szám: $Sh = k_m d/D$, a Reynolds szám: $Re = \epsilon^{1/3} d^{4/3} / \nu$ és a Schmidt szám: $Sc = \nu/D$; A értéke 2, ha a szabad konvekciós hatásokat el lehet hanyagolni, a B és az α állandókat pedig kísérletileg kell meghatározni. (V az oldat össztérfogata, L a keverőlapát jellemző mérete, N a keverési sebesség, N_{po} a keverő teljesítményszáma és ϵ a folyadék tömegegysége által felvett energia: $\epsilon = N_{po} N^3 L^5/V$; ν az oldat kinematikai viszkozitása, D pedig a diffúziós együttható.) Ennek alapján különböző keverős cementáló reaktorok összehasonlítására is mód nyílik.

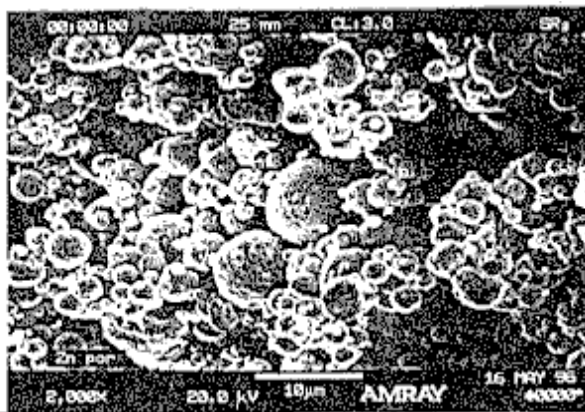
A fentebb áttekintett elvek figyelembe vételével, laboratóriumi körülmények között vizsgáltuk egy poradagolással dolgozó kis méretű, szakaszos üzemű kevertágyas reaktorban a kontaktredukciós precipitációs folyamat előrehaladását különböző kiindulási feltételek mellett. Megállapítható volt, hogy a reaktortér ultrahang-besugárzása még nagy háttélektrolit ($ZnSO_4$) koncentráció esetén is hatásosan növelte a cementálás sebességét és csökkentette a cink-szulfátos oldatot szennyező réz(II) maradékion koncentrációját (26. ábra).



26. ábra Rézszennyezés csökkentése cinkporos kontaktredukciós precipitációval cink-szulfátos oldatokban



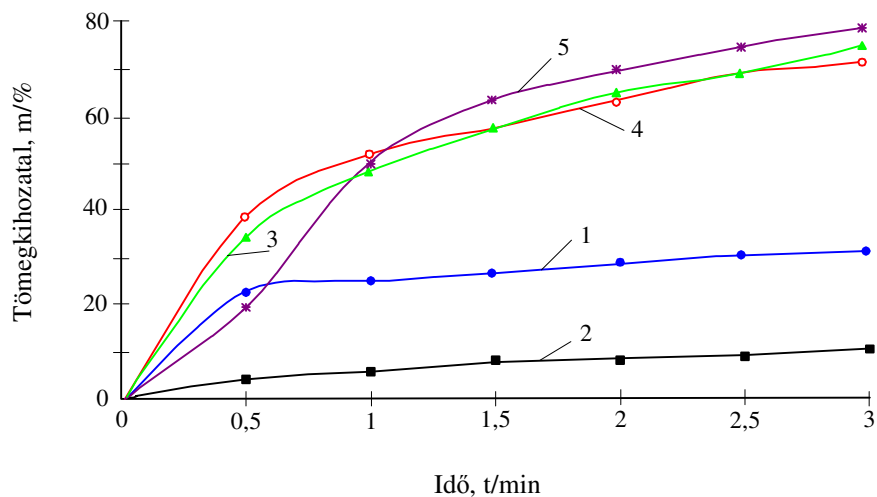
27. ábra Cinkporral cementált réz felvétele



28. ábra Cinkpor elektronmikroszkópos felvétele

A cinkporos laboratóriumi modell kísérleteknél használt cementálószer és a dendrites szerkezetű réz termék elektronmikroszkópos felvételein (27-28. ábra) jól látható, hogy különösen a réz szemcsézete volt nagyon finom. Ilyen típusú rendszerek, azaz finomszemcsés fémpor keverékek nedves közegből történő szeparálására csaknem kizárólagosan a flotálás [64] látszott alkalmas módszernek (29. ábra).

- 1: Zn flotálása $0,1 \text{ g/dm}^3$ kálium-etilxantáttal
 2: Zn flotálása $0,1 \text{ g/dm}^3$ kálium-etilxantáttal $1 \text{ g/dm}^3 \text{ ZnSO}_4$ jelenlétében
 3: Cu flotálása $0,1 \text{ g/dm}^3$ kálium-etilxantáttal $1 \text{ g/dm}^3 \text{ ZnSO}_4$ jelenlétében
 4: Zn flotálása $0,1 \text{ g/dm}^3$ Aero Promoter 845 -tel
 5: Zn flotálása $0,1 \text{ g/dm}^3$ Aero Promoter 845 -tel $1 \text{ g/dm}^3 \text{ ZnSO}_4$ jelenlétében



29. ábra Finomszemcsés réz és cink flotálhatósági vizsgálata flotálócsőben
 Kihozatal: $m = m(t)$, habképző: amilalkohol (1 g/t), $\text{pH} = 5$ (H_2SO_4), levegő: $1,4 \text{ dm}^3/\text{h}$

Látható (29. ábra, 2,3 görbék), hogy a vizsgált cinkszulfátos oldatból etilxantát flotáló reagenst használva jó hatásfokkal elkülöníthető volt a szuszpendált szilárd fázisú réz a finom szemcsézetű cementálószer (cinkpor) maradékától.

3. KIDOLGOZOTT ÚJ KÖRNYEZETKÍMÉLŐ ELJÁRÁSOK, MÓDSZEREK

A hidrometallurgiai módszereket sikeresen lehet alkalmazni fémmel bevonatolt elhasználódott termékek és egyéb fémtartalmú hulladékanyagok értékes és újrahasznosítható fémtartalmának visszanyerésére is. A nemesfémeket hagyományosan felhasználó termékek és gyártási folyamatok esetében ezek az eljárások már részleteiben is finoman kidolgozottak és mára a világban szinte mindenhol be is vezették őket. (Egyetlen kivétel talán az elhasználódott mikroelektronikai eszközök nemesfémtartalmának nagybani visszanyerése, de itt sem elsődlegesen a metallurgiai eljárás technikai megoldások hiányoznak, hanem inkább a begyűjtés és hulladékelőkészítés területén szükséges és várható jelentősebb előrelépés.)

3.1. Ónozott bádoghulladék oldási modellje és újrahasznosításának vizsgálata

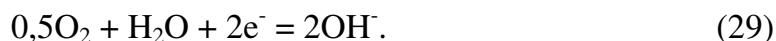
A nem nemesfémek újrahasznosítása területét illetően egy sikeres hidro- és elektrometallurgiai eljárásfejlesztési példa az ónozott bádoghulladékok óntartalmának visszanyerése. Az ón drága fém, érckészletei is viszonylag szerények és gyakorlatilag a világ egyetlen egy területére koncentrálnak, s ez utóbbi ok miatt is rendkívül fontos az ón minél nagyobb arányú visszanyerése. (Emellett hosszabb távon az acélok minőségét is ronthatja, ha óntalanítás nélkül olvasztják be ezeket az acélhulladékokat [65].)

A másodlagos ónkinyerés számos iparilag kipróbált módszere közül ugyanakkor csak a lúgos hidrometallurgiai eljárások tekinthetők gazdaságos megoldásnak, amelyek viszonylag egyszerű szerkezetű és anyagú berendezésekkel biztosíthatják a szelektív ónkinyerést [66]. A nátrium-hidroxidos leoldás és a lúgos közegben végzett elektrolízis hatékonyságának összehasonlítására, és az alapvető folyamatok meghatározására a közelmúltban a Fémkohászattani Tanszéken széleskörű laboratóriumi vizsgálatokat végeztünk, amihez egy különleges forgókorongos reaktoredényt és az elektrolitikus fémkinyerés vizsgálatára alkalmas elektrolizáló cellát állítottunk össze [67].

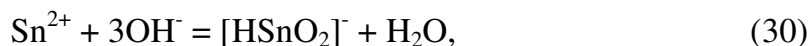
Oxidálószer jelenlétében és lúgos közegben (pl. nátrium-hidroxid vizes oldatában) az acéllemezt borító ónbevonat szelektíven leoldható:



ahol az anódos reakcióban felszabadult elektronokat a párhuzamosan folyó katódos reakció elfogyasztja:



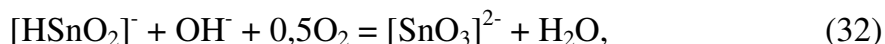
A vizes közegben további reakciók révén bisztannát ionok képződnek:



így a bruttó reakció:



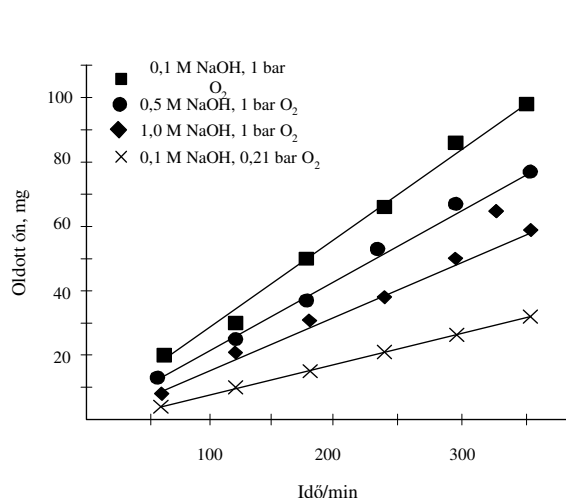
Noha az Sn(II) könnyen oxidálódik az oldatban:



mégis az oldott ón jellemző oxidációs száma kettő lesz, ameddig az oldat fém ónnal van érintkezésben:

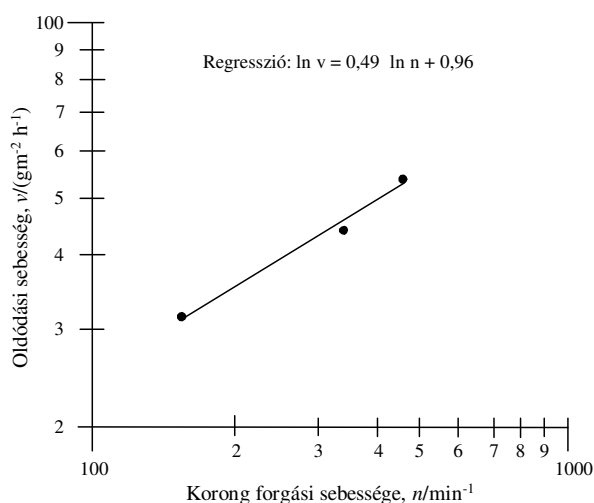


A kísérleti eredmények (30-31. ábra) bizonyították, hogy a NaOH felesleget tartalmazó oldatokban az ónnak a heterogén kémiai folyamatban való oldódási sebességét, az (28-31) egyenletek szerint feltételezett mechanizmus alapján, a reakció számára rendelkezésre álló oxigén szabja meg. A levegővel és a technikai oxigénnel végzett öblítésre vonatkozó görbék nagy arányú eltérése arra utal, hogy a határfelület oxigénellátása elsősorban az oldattal érintkező oxigén parciális nyomásától függ. A 30. ábrából az is kiolvasható, hogy a NaOH koncentráció növelése a 0,1 M feletti tartományban jelentősen csökkenti az oldódási reakció - vagyis az oxigéntranszport - sebességét. (A 30-31. ábrán A a korong alakú minta felülete és n a fordulatszám.)



30. ábra

A kémiai leoldás során oldódott ón tömege az idő függvényében 353 K-en ($A = 3,8 \text{ cm}^2$, $n = 352 \text{ min}^{-1}$)



31. ábra

Az ón oldódásának sebessége a korong forgási sebessége függvényében (353 K, $A = 3,8 \text{ cm}^2$, 0,1 M NaOH, 1 bar O_2)

Az ón oldódására Lee és Lawson [68] által feltételezett mechanizmussal összhangban, a 31. ábrán szemléltetett kísérleti eredmények igazolják az anyag-transzport meghatározó szerepét. A mérési pontokra fektetett regressziós függvény paraméterei szerint a folyamat sebessége jó közelítéssel arányos a korong forgási sebességének a

négyzetgyökével. Így teljesül a diffúziós lépés meghatározó jellegére az adott rendszerre vonatkozó Levich kritérium [7]:

$$j = 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (C - C_i), \quad (34)$$

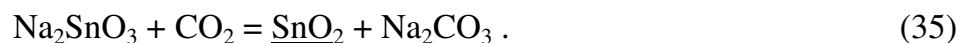
ahol j az anyagfluxus ($\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), D a diffúziós állandó ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C az oldat belsejében, C_i pedig a fém/oldat határfelületen (i) érvényes koncentrációja az oxigénnek. Az oldat kinematikai viszkozitása ν ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), és a korong forgási sebessége ω (rad s^{-1}).

A kísérleti körülmények között a hőmérsékletnek viszonylag gyenge hatása volt az oldódásra. Az *Arrhenius* egyenesek alapján meghatározott bruttó aktiválási energiák kis értéke ($E_{\text{akt}} = 8,3 \text{ kJ/mol}$), szintén megerősíti a diffúzió által meghatározott mechanizmus feltevését.

A kísérletek során alkalmazott legkedvezőbb feltételek mellett ($0,1 \text{ M NaOH}$, 1 bar O_2 , 80°C , 352 min^{-1}), az elért legnagyobb oldódási sebesség $5,9 \mu\text{m/h}$ volt, levegő befúvás esetén pedig ez az érték $1,9 \mu\text{m/h}$ volt. A gyakorlatban a fémdarab forgatása helyett az oldószer megfelelő mozgatását célszerű alkalmazni az anyagtranszport gyorsítására, amely feladat a gázbevezetés megfelelő kialakításával is megoldható.

Az óntalanítással nyert oldatok tisztítása, az ólom, vas és antimon tartalom eltávolítása, végezhető például Na_2S vagy H_2S adagolással, melynek eredményeként ezek a szennyezők, kevés ónnal együtt, szulfidos alakban kicsapódnak. Ez a csapadék kohászati technológiákkal hasznosítható.

A tisztított oldat feldolgozása során előállítható ónvegyület, illetve fémes ón termék. A nátrium-sztannát oldatból CO_2 -dal ón-dioxid formájában választható le az ón:



A szénsavazáskor keletkező Na_2CO_3 kausztifikálásával NaOH nyerhető vissza:



A kiszárított ón-dioxidot redukálni lehet karbonnal, és a termék raffinálás után értékesíthető.

A tisztított oldatból közvetlenül ónt lehet kinyerni oldhatatlan anódos elektrolízis alkalmazásával. Az elektrolitos kinyerés esetén viszont célszerű lehet az ónozott acélhulladék óntartalmát egyazon berendezésben anódosan leoldani, mely megoldás folyamat paramétereinek meghatározására ugyancsak végeztünk laboratóriumi kísérleteket [69].

Az egylépéses elektrokémiai módszerrel a lúgos sztannát/sztannit elektrolittal végzett elektrolízis hatékonysága erősen függött az alkalmazott áramsűrűségtől és a hőmérséklettől. Megfelelő minőségű szivacsos ón leválasztását az alkalmazott körülmények között 80% -nál nagyobb áramhatásfokkal tudtuk megvalósítani. A bevonat-ón anódos leoldásának sebessége jóval nagyobb volt, mint a kémiai leoldás esetében; s a laboratóriumi kísérletek arra is rávilágítottak, hogy az üzemi megvalósítás során gondosan ügyelni kell az anódkosárba adagolt ónozott bádoghulladék előkészítésére és az elektrolízis folyamatszabályozására.

3.2. Cinktartalmú acélhulladékok újrahasznosításának vizsgálata

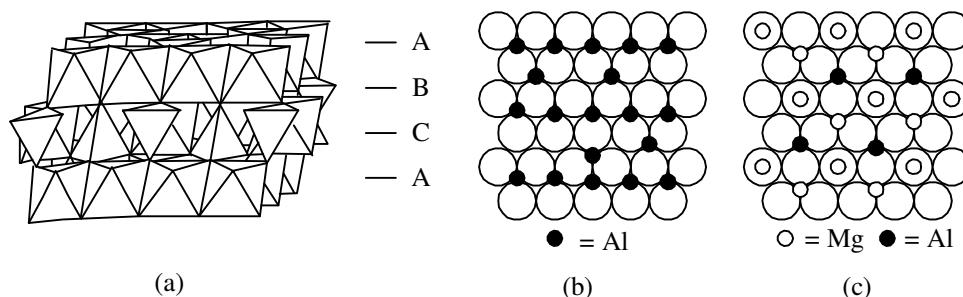
Az acélhulladék betétből dolgozó elektroacélművek egyik, mind a mai napig nem megoldott problémája az elektroacélgyártás szállóporának általában nagy (15-25%) cinktartalma, amely esetenként nem elhanyagolható mennyiségű ólom- és kadmiumtartalommal is párosulhat. A betét cinktartalmának legnagyobb részt a horganyzott acélhulladék a forrása. Ilyen típusú acélhulladék napjainkban például egyre nagyobb mennyiségben keletkezik a bontásra kerülő gépkocsik horganyzott acéllemez elemeiből. Többben javasolták [70] a horganyzott acélhulladékok elektroacélgyári visszajáratás előtti cinktelenítését és ezzel párhuzamosan a cink visszanyerését, s elvileg ez a kettős feladat az ónozott bádoghulladékok újrahasznosításának fentebb ismertetett módszeréhez hasonlóan, alkalmasan összeállított hidro- és elektrometallurgiai műveletekkel is megoldható, hiszen - alkalmas oxidálószer jelenlétében - a fém horgany is viszonylag könnyen és szelektíven leoldható lúgos közegben az acéllemez-hulladékok felületéről. Ezzel az előkezeléssel pedig az óntalanított bádoghulladékhoz hasonló minőségű (előkezelt/előkészített/tisztított) acélhulladékot lehet előállítani. A cink visszanyerése elektrolízissel szintén megoldható, közvetlenül a lúgos oldatból is, de sem a katódfém állaga (többnyire csak kevésbé összefüggő, porszerű bevonat keletkezik), sem a tisztasága nem megfelelő [71], így az elektrometallurgiai cinkvisszanyerés gazdaságossága sem kedvező. (Mindamellettt érdemes itt azt is megjegyezni, hogy ennek nem elsődlegesen technikai-technológiai jellegű az oka, hanem az, hogy a cink világpiacon ára sokkal alacsonyabb, mint a hasonló metallurgiai eljárási elv szerint visszanyerhető óné.)

A további kutatásoknak e területen is a minél gazdaságosabb és minél hatékonyabb oldattisztítási/oldatkezelési műveletekre, továbbá az elektrometallurgiai fémvisszanyerő berendezés (elektrolizáló cella) konstrukciós kialakításának fejlesztésére kell elsődlegesen irányulnia, s ilyen irányú kutatásokat - nemzetközi kooperációban - el is indítottunk a Fémkohászattani Tanszéken.

Az acélhulladékból dolgozó elektroacélművek kibocsátott porát ugyanakkor mindenképpen kezelni kell, s a szóbajöhethető hidrometallurgiai módszerek közül a közelmúltban a Tanszéken az ammónium-kloridos lúgzáson és elektrolitikus fémkinyerésen alapuló eljárás optimális paramétereinek meghatározására irányuló laboratóriumi kísérleteket végeztünk el [72,73] egy adott hulladékpor mintán. Megállapítottuk, hogy forró (~ 65 °C) ammónium-kloridos lúgzással mintegy 60 perc alatt kioldható a szabad cink-oxid, de a kötött cink (például cink-ferrit) - a szállópor pirometallurgiai előkezelése [74,75] nélkül - ezzel a módszerrel nem feltárható.

Az ún. spinell szerkezetű kettős oxidokban az oxigénionok szoros illeszkedésű kockarács szerint alkotják a szerkezet „vázát”, és ha a tetraéderes szimmetriájú interszticiális helyek egynegyedét például 'A', míg az oktaéderek felét 'B' kationok

foglalják el, akkor a vegyület sztöchiometriai összetétele AB_2O_4 , melynek a szerkezetét a legközismertebb $MgAl_2O_4$ példáján a 32.ábra szemlélteti [76].

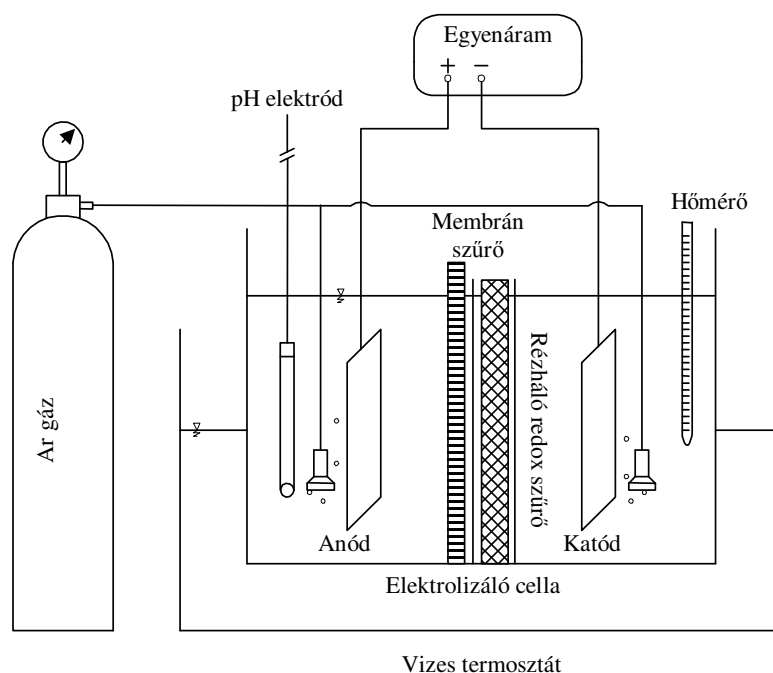


32.ábra Az oktaéderez és tetraéderez poliéderek váltakozó rétegei a spinellekben (a $MgAl_2O_4$ példáján szemléltetve [76])

Az ugyanilyen szerkezetű cink-ferritek ($ZnFe_2O_4$) [77] a cink-, illetve a vas(II,III)-ionokra szelektív oldószerekben nagyon nehezen tárhatók fel [78-80]), ezért szükséges további kutatásokat folytatni abban az irányban, hogy például az ötvözetlen szénacélt előállító ívkemencés acélgyártás szállóporának a szokásos hidrometallurgiai (szelektív kioldáson alapuló) feldolgozása [27] utáni maradvány (zömében magnetit és cinkferrit) milyen kezelések után tehető alkalmassá újrafelhasználásra például a környezetvédelmi vagy a felülettechnikai iparban [81-84].

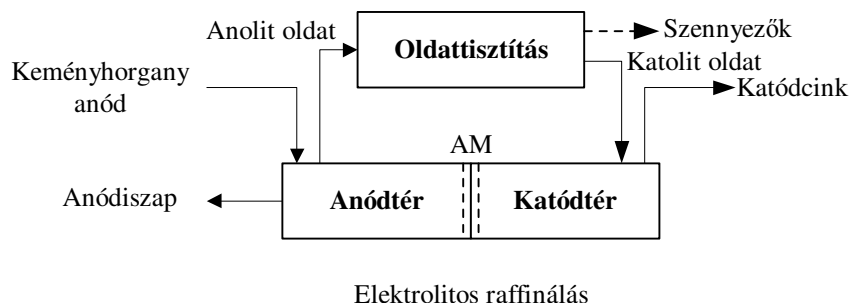
3.3. Tűzhorganyzói alsósalak feldolgozása elektrolitos raffinálással membráncellában

Amennyiben a cinktartalmú hulladékok (salakok, iszapok, porok) oxidos formában tartalmazzák a cinket, akkor a szokásos hidrometallurgiai feldolgozásuk általában kénsavas oldással kezdődik [85,86]. A tűzhorganyzói ún. alsósalak viszont olyan kevert fémes hulladékanyag, amelyet érdemesnek tartottunk egyfajta fémtisztítási módszerrel, nevezetesen az elektrokémiai raffinálással, nagy tisztaságú cinkké próbálni feldolgozni [87]. Az elektrolitos raffinálás módszerét a fémkohászat legnagyobb mértékben a réz metallurgiájában alkalmazza, és akár a nagy tisztaságú réz előállítására is ezt a módszert javasolják. Például Choi és Kim [88], akik – laboratóriumi körülmények között – olyan újszerű kialakítású kétterű raffináló cellát (33.ábra) építettek és próbálták ki, amelyben egy fizikai szűrőn (diafragma) kívül még egy porózus rézháló is elválasztotta az anód- és a katódteret, abból a célból, hogy ez utóbbival ejtsék ki azokat a réznél pozitívabb elektródpotenciálú szennyező fémionokat, amelyek a ~99,99%-os tisztaságú Cu anód oldódása során az elektrolitba kerülnek.



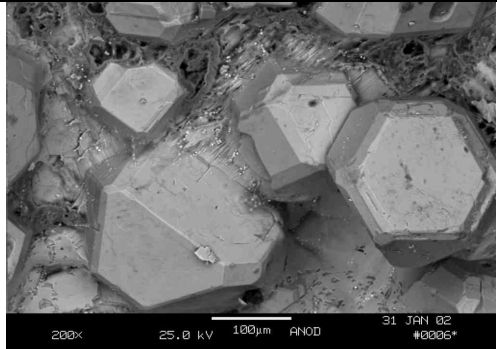
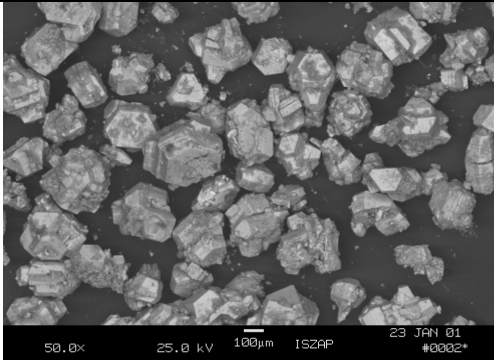
33. ábra Fizikai szűrőmembránnal és a réznél nemesebb (elsősorban Ag^+) kationok cementálását célzó, rézszövettel két térrészre osztott elektrolitikus raffináló cella nagytisztaságú réz előállítására. (Az argonos öblítés az oldott oxigén eltávolítását és az elektrolit-oldat keverését is biztosította.) [88]

A tűzihorganyzói keménycink viszont mindösszesen csak ~95%-os cinktartalmú (főbb szennyezői: 1,28%Al, 3,92%Fe, 0,041%Mn, 0,04%Cu, 0,015%Pb, <0,003%Cd, 0,01%Ni, <0,001%Co) [87] és az ebből öntött anódból olyan mennyiségben kerülhetne az elektrolitba szennyező elem, hogy a közismerten [89,90] rendkívül tiszta elektrolit-oldatot igénylő cinkelektrolízis szulfátos oldatát a mi esetünkben is mindenképpen tisztítani tartottuk szükségesnek (egy kiegészítő oldatkezelési ciklusban), hogy megfelelő tisztaságú (ún. HSG /Special High Grade/ minőségű) katódcinket állíthassunk elő. Ehhez a katódteret egy alkalmasan kiválasztott anioncserélő membránnal (Ionac Sybron MA 3475) különítettük el (34. ábra) [87, 91-93].



34.ábra: A keménycink fém cinktartalmának visszanyerésére kifejlesztett, anioncserélő membránnal (AM) elválasztott kétterű elektrolizáló cella működésének folyamatvázlata

Az enyhén kénsavas ($\text{pH} \approx 4\text{-}5$) cink-szulfátos, tisztított és adalékolatlan elektrolitban és a szobahőmérsékletéhez közeli ($\sim 30^\circ\text{C}$) hőmérsékleten a keménycink-hulladékból öntött anódnak az intermetallikus vegyületfázisokban (zömében FeZn_7 formában) [94,95] nem kötött cinktartalma, az alkalmazott $100\text{-}150\text{ A/m}^2$ -es katódos áramsűrűség (j_c) tartományban dolgozva, szelektíven oldatba vihető (35/a-b. ábra), miközben az intermetallikus vegyületfázist alkotó kristályok az anódról leperegve az anódiszapban összegyűjthetők. Az anódiszap feldolgozására a kénsavas oldás és oldattisztítás utáni oldat-visszaforgatással (a katódtérbe) akár a cink csaknem veszteségmentes visszanyerése is megvalósítható.

	
<p><u>35/a. ábra:</u> Az elektrolitos raffinálás során szelektíven oldódó anód SEM felvétele. $(C(\text{Zn}^{2+}) = 100\text{ g/dm}^3, T = 30^\circ\text{C}, j_c = 150\text{ A/m}^2, \text{elektródtávolság} = 30\text{ mm})$</p>	<p><u>35/b. ábra:</u> Az anódiszapba került intermetallikus vegyületfázisok kristályai. (Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvétel, (N = 50x))</p>

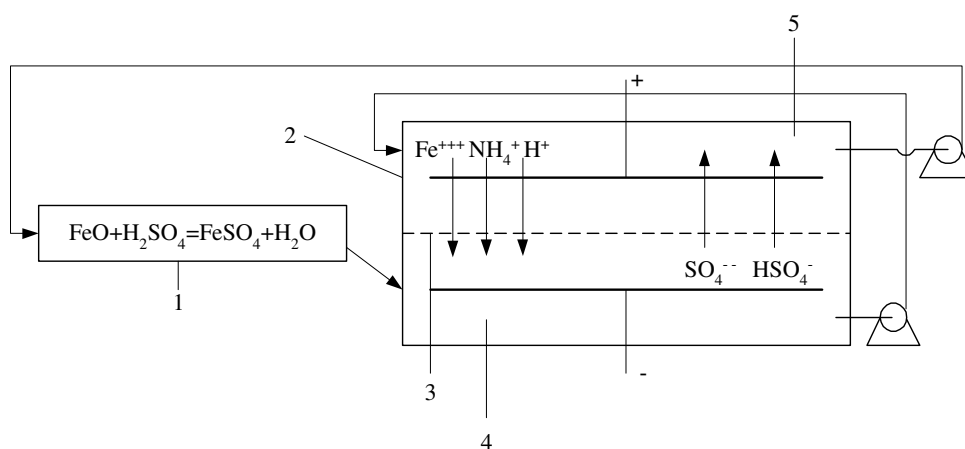
Az anolit tisztítására általunk kidolgozott eljárás [94] műveletei részben a cinktartalmú oldatok hidrometallurgiai feldolgozásánál is használt, ismert és bevált precipitációs és cementációs oldattisztítási műveletek ésszerű kombinációján alapulnak, ami egyben annak is egyik biztosítéka, hogy az elsődleges (oldhatatlan anóddal dolgozó) cinkelektrolízis fajlagos energiaszükségletének töredékével üzemeltethető raffináló cella eme járulékos költsége nagy valószínűséggel nem veszélyeztetheti a kidolgozott eljárás gazdaságosságát.

3.4. Sósavas használt pácolatok regenerálása elektrolízissel

A hengerléssel és húzással alakított ötvözetlen, és kicsiny karbontartalmú acéltermékek oxidmentesítésére a vizes oldatos, ásványi savas kezelési módszereket (ún. savas pácolást) a világban mindenhol használják [96,97]. Általánosan elfogadott nézet, hogy a meleg kénsavas pácolással szemben, tisztább és fényesebb felület nyerhető a sósavas pácolással. Ezt a felület-tisztítási módszert a tűzihorganyzó ipar is előszeretettel használja. A használt páclevek maradék savtartalmának a visszanyerésére számos eljárás ismert [98], de a használt fürdők savtartalmának a szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleten lehetséges regenerálása – különösen a felhasználás helyszínén (*in situ*) – általában csak kevés helyen megoldott. Erre a feladatra alkalmas berendezés ugyanakkor akár a nagy kohászati feldolgozó üzemek (például meleg- és hideghengerművek), akár a kisebb méretű és többnyire „szétszórtan” települt tűzihorganyzók számára is előnyösen kihasználható és a nagyhőmérsékleten működő (pirohidrolitikus) eljárásokkal szemben is versenyképes lehet.

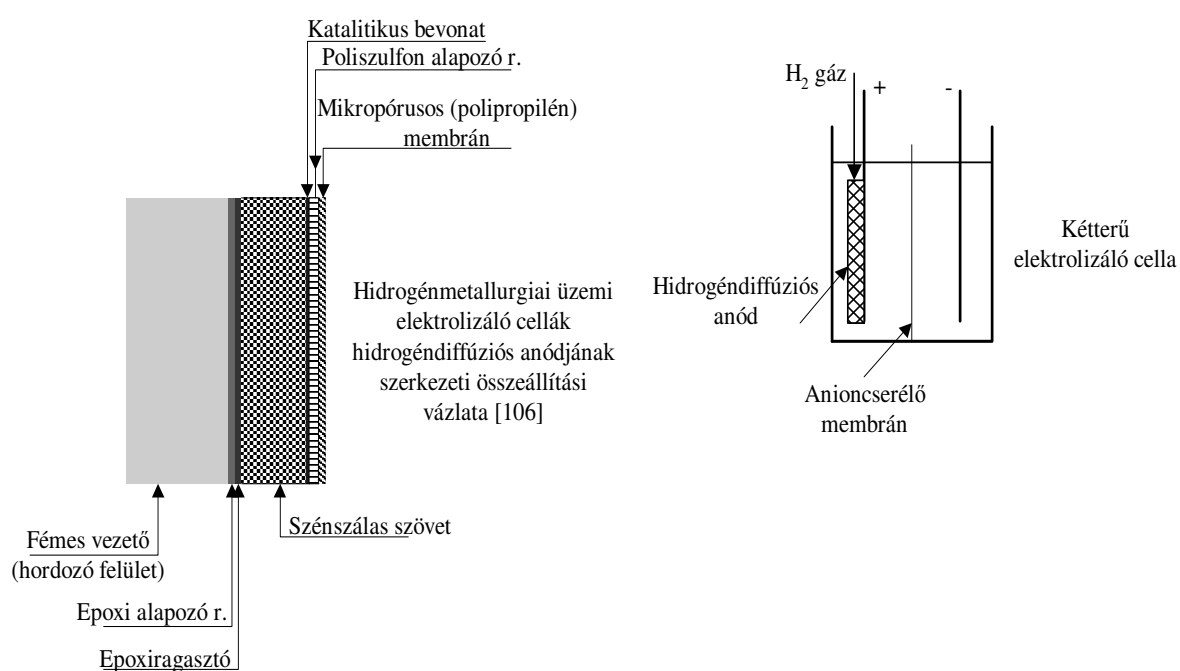
Az utóbbi évek egyik tanszéki kutatási programja kifejezetten ezzel a problémakörrel foglalkozott [99-101], és több lehetséges változat közül legrészletesebben a sósavas használt páclevek regenerálására fejlesztettünk ki – laboratóriumi körülmények között – egy újszerű, elektrolízisen alapuló eljárást.

A zömében vas(II)-kloridot, illetve az elhasznált kénsavas pácok esetében vas(II)-szulfátot tartalmazó vizes oldatokból a HCl-ot, illetve a H₂SO₄-ot elektrolízissel regeneráló eljárások közül a [96] IPPC referencia dokumentumban csak arra utaló megjegyzés volt található, hogy a sósavas páclevek elektrolízisének a klórfejlődés lehetőségével számolni kell az anódon. A használt kénsavas páclevekre pedig a 36. ábrán vázolttal elvben megegyező, ammónium-szulfáttal is adalékolt vas-szulfátos oldatból, ioncserélő membránnal osztott kétterű cellában valósíthatók meg azok az elektrokémiai katódos és anódos folyamatok (vasleválasztás, illetve vízbontás), amelyek végül is a Fe^{II-III} ionok cseréjét jelentik savprotonokra (H⁺ ionokra).



36.ábra Használt kénsavas páclé regenerálására javasolt [102] folyamatvázlat
I: kénsavas pácoló reaktor/kád; **2:** elektrolizáló cella; **3:** diafragma; ioncserélő membrán; **4:** a cella katódtere; **5:** a cella anódtere

A sósav ilyen módon történő regenerálását ugyanakkor egy olyan elektrolizáló cellában is meg lehet valósítani, amelynek az anódja egy alkalmas módon kialakított hidrogénelektrod, amennyiben a katódtérbe adagolt -, de előtte megfelelően előtisztított - használt sósavas vas-kloridos oldat pH-ját a vasleválasztás szempontjából kedvező (pH=1 körüli) értéken tudjuk tartani. Ehhez szükség volt egy olyan anioncserélő membrán kiválasztására [103] és a tanszéken összeállított cellában történő kipróbálására, amelynek a lehető legkisebb a H^+ ion-átbocsátó képessége („szivárgása”) a katód irányába. Ezzel a megoldással ugyanakkor gyakorlatilag teljesen kiküszöbölhető volt a klór fejlődésének a veszélye az anódon. Az adott célra szánt hidrogénanód, illetve annak egyes elemei ma már beszerezhetők [104], melyből egyik PhD hallgatóm [105] egy laboratóriumi kísérleti berendezést állított össze.



A Metallurgiai és Öntészeti Tanszék felülettechnikai laboratóriumában továbbfejlesztett, számítógépes /EMP IEMEAS 1.06 és XYMEAS 1.0 szoftveres [107]/ vezérléssel és adatgyűjtéssel ellátott Elektroflex EF 435C típusú potenciosztáttal célirányosan elvégzett potenciodynamikus és galvanosztatisztikus polarizációs mérésekkel meghatároztuk [99-101] az ioncserés módszerrel előtisztított (cinktelenített) használt sósavas és vas-kloridos oldatok azon kritikus koncentráció-tartományait (az anódtérben: $C_{Fe} \approx 140 \rightarrow 80 \text{ g/dm}^3$; a katódtérben: $C_{HCl} \approx 0,05 \rightarrow 3,3 \text{ mol/dm}^3$), amelyeket az elektrolízis közben fenntartva, az anódtérből nyerhető olyan közepes erősségű sósavas oldat, amely a pácoló kádakba visszatáplálható.

A laboratóriumi körülmények között kidolgozott eljárásunk iránt több magyarországi kis- és közepes vállalkozás is érdeklődést mutatott, és a jövőben tervezzük egy hazai

innovációs, esetleg Európai Unió kutatási-fejlesztési projekt keretében a prototípus berendezés elkészítését.

4. FELÜLETMÓDOSULÁST EREDMÉNYEZŐ FOLYAMATOK ÉS ELJÁRÁSOK VIZSGÁLATA FÉM/OLDAT RENDSZEREKBEN

A bevezetőben kifejtettek szerint, a fémkinyerést és a fémtartalmú anyagok feldolgozását és újrahasznosítását elsődlegesen célzó kémiai metallurgiai módszerek alapvetően nem különböznek azoktól, amelyek egy részét a fémekkel kapcsolatos felülettechnikai területeken is alkalmazzuk. Ilyen irányú kutatásaink néhány eredményét az alábbiakban foglalom össze.

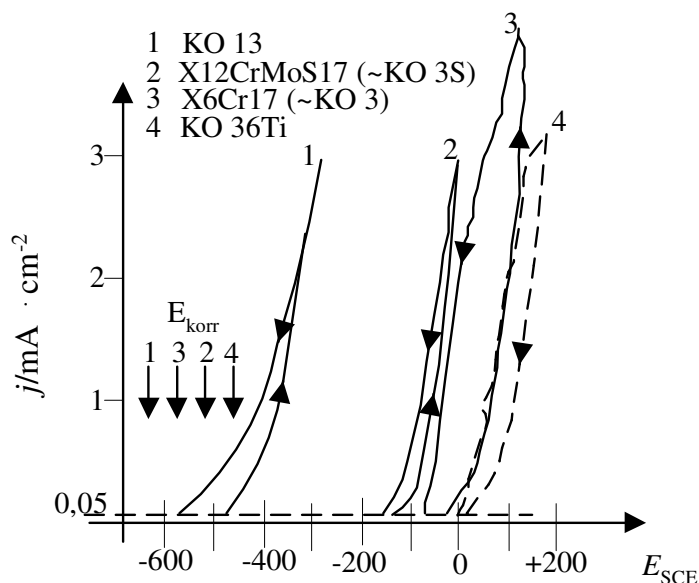
4.1. Elektrokémiai korróziós vizsgálatok

A Fizikai Kémiai Tanszéken megkezdett korróziós vizsgálatainkhoz [108] hasonló polarizációs módszerek alkalmazásához a *Fémkohászattani Tanszéken* a kiépítés alatt lévő *Felülettechnikai Laboratóriumban* is kialakítottuk a megfelelő elektrokémiai és *elektrometallurgiai laboratóriumi vizsgálati feltételeket*. Ennek keretében állítottuk üzembe az EF 2105 típusú potenciosztátot, amelyhez számítógépes vezérlő és adatgyűjtő-értékelő rendszert (IEMEAS) is csatlakoztattunk. Ebben a Fémkohászattani tanszéki laboratóriumban az elmúlt években a korábban vázolt elméleti alapokra építve több olyan sorozat mérést is végeztünk, amelyek spontán passziválódott vagy alkalmas felületmódosítási kezeléssel passzivált fémminták felületi állapotának korróziós minősítő vizsgálatát és végső soron a degradációs folyamat mechanizmusának feltárását célozták.

4.1.1. Lyukkorróziós hajlam meghatározása potenciodinamikus módszerrel

Korrózióálló acélok anyagkiválasztást célzó vagy adott próbadarabok sorozatát minősítő összehasonlító vizsgálatára alkalmas olyan módszert kerestünk, amellyel viszonylag gyorsan és megbízhatóan lehet mérni az anyagok lyukkorróziós hajlamát vizes közegben laboratóriumi körülmények között.

Négy különböző összetételű acélmintán nitrogénnel telített 3,5 %-os nátrium-klorid-oldatban a nyugalmi (korróziós) potenciáltól kezdve regisztráltuk az áramsűrűség-potenciál görbéket 25 mV/min sebességgel mindkét irányban (37. ábra).



37. ábra Acélminták anódos polarizációs potenciodynamikus görbéi
vizes NaCl oldatban szobahőmérsékleten
(E_{SCE} : a telített kalomel elektródhoz viszonyított potenciálok)

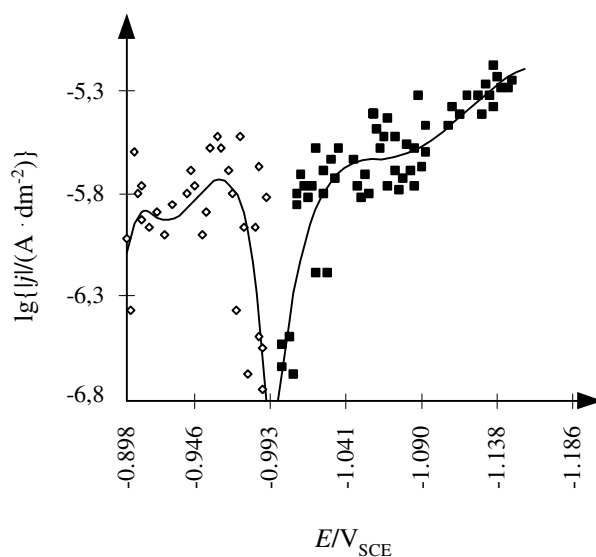
A 37. ábrán a szaggatott vonallal jelölt $0,05 \text{ mA/cm}^2$ -es áramsűrűséghez tartozó ún. letörési potenciálok (E_b) illetve az E_{tp} kritikus lyukkorróziós potenciálok értékei alapján a vizsgált acélok lyukkorrózióval szembeni stabilitására a következő sorrendet lehetett megállapítani a vizsgált nemoxidáló vizes közegben:

$$\text{KO 36Ti} > \text{X6Cr17}(\sim\text{KO 3}) > \text{X12CrMoS17}(\sim\text{KO 3S}) \gg \text{KO 13}.$$

4.1.2. Kromatózással felületkezelt galvánhorgany bevonatok vizsgálata

Üzemi savas horganyfürdőben (VT Galvano Plastic Kft., Székesfehérvár) mintegy $10 \mu\text{m}$ vastagságban horganyzott acél próbalemezeket négy féle üzemi kromatózó fürdőben utókezeltünk, majd a tanszéki elektrometallurgiai vizsgáló laboratóriumban összeállított mérőrendszerrel polarizációs görbéket vettünk fel [109]. A nátrium-szulfátot tartalmazó ($0,5 \text{ mol/dm}^3$) és kénsavval $\text{pH} = 4,0$ -re savanyított, enyhén korrozív vizes közeggel szembeni viselkedésének összehasonlító elemzése céljából a 38. ábrán láthatóhoz hasonló polarizációs görbéket regisztráltunk minden mintánál, majd a korróziós potenciálok és korróziós áramok (illetve az R_p , ún. polarizációs ellenállások) alapján minősítettük a kromátrétegek vizes közegű degradációjával szembeni ellenállását az adott körülmények között:

	sárga kromát \approx zöld kromát $>$ fekete kromát $>$ kék kromát			
$R_p =$	12,5	7,1	4,2	3,7 $\text{k}\Omega$
$E_{\text{corr}} =$	-1,04	- 0,99	- 1,0	- 1,1 V_{SCE}



38. ábra

Zöld kromáttal utókezelt galvánhorgany bevonat polarizációs görbéje

ΔE potenciállépés: 0,001 V, $\Delta t = 100$ s, próbák felülete: 1 cm²

(Az E potenciál értékek a telített kalomel elektródhoz ($E_{SCE}=0,242$ V) viszonyítottak)

A korróziósebesség és az R_p közötti kapcsolatot, amelyet Stern és Geary határozott meg először [6], kifejezhető az alábbi formában is:

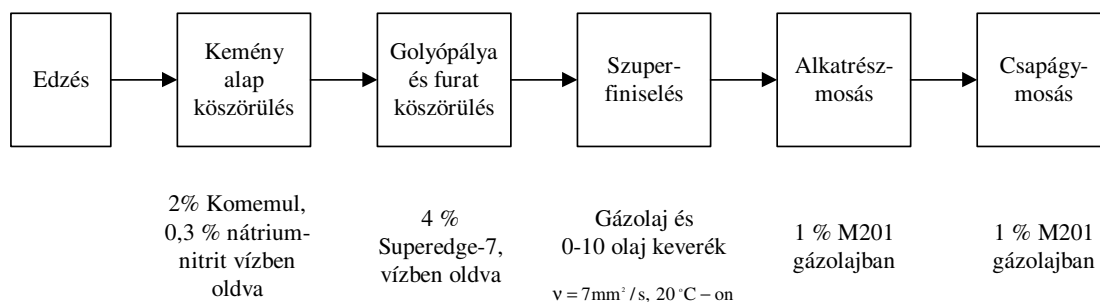
$$\frac{1}{R_p} = j \frac{2,303(\beta_a + \beta_c)}{\beta_a \beta_c} = \frac{j}{K}, \quad (37)$$

ahol j a (korróziós) áramsűrűség, β_a és β_c az anódos, illetve katódos részfolyamat *Tafel*-szakaszának meredeksége, mely utóbbiak adott rendszerre és állandó hőmérsékleten összevonhatók egy K állandóba. Látható, hogy a j áramsűrűséggel jellemezhető korróziósebesség fordítottan arányos az R_p polarizációs ellenállással. E módszer egyébként önmagában csak az egyenletes korrózió esetében és számos megszorító feltétel teljesülése esetén ad hiteles jelzőszámot egy-egy adott rendszerben végbemenő kémiai degradációs folyamatra, ezért az E_{corr} potenciál adatokat is figyelembe véve, a sárga és a zöld kromátos utókezelés tekinthető a két legjobb eredményt adó felületkezelésnek. Ez összhangban van a gyakorlati, hosszan tartó "kitéti", vagyis a tényleges igénybevételek mellett szerzett tapasztalatokkal.

A krómátozó, illetve Cr(VI) vegyületeket tartalmazó kémiai konverziós fürdők alkalmazását gyakorlatilag szinte teljesen betiltani igyekvő környezetvédelmi előírások napjainkban számos felülettechnikai szolgáltató céget és kutató-fejlesztő intézetet kényszerítenek arra, hogy a horganyzott acél és az alumínium felületek előkezelésére korábban jól bevált kromátozás helyett Cr(VI)-mentes előkezelési módszert találjanak; s megítélésünk szerint, a fentebbi kombinált módszer ilyen új típusú rendszerek minősítő vizsgálatára is alkalmazható kell legyen a jövőben.

4.1.3. Mikrobiológiai degradációs folyamatok vizsgálata fémek megmunkálásakor

A biohidrometallurgia vizes közegű fémkinyerési/feldolgozási technológiák egyik nagyon ígéretes, de mind a mai napig még nem eléggé kihasznált ága [110]. Az ércfeldolgozásban előnyösen kihasználható bakteriális folyamatok ugyanakkor máshol kifejezetten károsak is lehetnek. Fémszerkezetek mikrobiológiai korróziós okok miatti tönkremenetelére számos példát [111-113] lehet találni. Vizes közeggel, például o/v típusú hűtő-kenőfolyadékokkal érintkező fémmegmunkáló műveleteknél is számolni kell ez utóbbi jelenségekkel. A Fizikai Kémiai Tanszéken alakult csoport egyik tagjaként a megbízó (MGM, Debrecen) szakembereivel közösen tanulmányoztuk [114] a csapágygyártás köszörülési megmunkáló műveleteinél (39. ábra) tapasztalt felületi elváltozások (például az ún. "vörös foltosodás" és különösen az ún. "fekete foltosodás") okait. Ezeket az önként végbemenő felületmódosulási jelenségeket egyértelműen mikrobiológiai folyamatokkal lehetett összekapcsolni.



39. ábra

A csapágygyűrű gyártás és a csapágy szerelés különböző munkafázisaiban alkalmazott hűtő-kenő és mosófolyadékok

A baktériumok életműködése által katalizált elektrokémiai (oxidációs-redukációs) folyamatok eredményeként kialakult foltok (40-41.ábra) elektronmikroszkópos és mikroszondás vizsgálatai közvetetten, míg a mikrobiológiai vizsgálatok perdöntően bizonyították, hogy a fekete foltosodás a ként anyagcseréjében felhasználó baktériumok életműködése hatására keletkezett [114].



40. ábra

A fekete folton belül ($N = 1000x$) az
1. pontban: Fe, Cr és sok S, a
2. pontban: Fe, Cr, kevesebb S

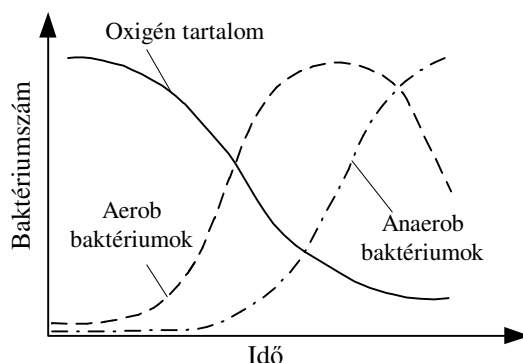


41. ábra

A kénatomok eloszlása a 40.ábrán látható területen ($N = 2000x$)

A hűtő-kenő folyadékok vizes fázisában tenyésztő baktériumtörzsek életműködése hatására megváltozik e vizes közeg kémiai összetétele, elektromos és dielektromos jellemzői, pH-ja és redoxpotenciálja is. Ezeknek az oldatsajátságoknak a folyamatos mérése révén is elvileg lehetőségünk lenne indikálni a bakteriális fertőződés előrehaladtát és ezt is figyelembe véve irányítani a szükséges beavatkozást. Ilyen jellegű laboratóriumi vizsgálatokat (szulfidion-koncentráció mérése ionszelektív elektróddal, folyamatos pH-mérés, folyamatos elektromos vezetésmérés, stb.) nagy számban végeztünk is a kutatási program keretében, de végül a monitoring rendszer kialakításához csak másodlagosan alkalmazandó eszközökként jelöltük meg ezeket a módszereket [115], mivel a hűtő-kenő folyadékok (emulziók) olajos fázisa esetenként bizonytalanná teheti a meghatározásokat, amennyiben az olajos és vizes fázisok szétválasztása nélkül akarnánk elvégezni ezeket a méréseket.

Vizsgálataink alapján az is egyértelművé vált, hogy a fekete foltosodást kiváltó mikróbák életfeltételeinek kialakulását egy mikrobiológiai anyagcserelánc következményének lehet tekinteni, melynek során előbb az aerob baktériumok szaporodnak el a fémmegmunkáló folyadékban. A kevésbé átlegegőződő, illetve a külső levegőtől elzárt helyeken tehát ezek az aerob mikróbák mintegy előkészítik az anaerobok számára kedvező életfeltételeket (42.ábra).



42. ábra

Az oldott oxigéntartalom és a baktériumszám
változása hűtő-kenő folyadékokban

Mivel a csapágygyűrű gyártási és szerelési folyamat valamennyi munka-fázisában biztonságosan nem volt megvalósítható a rendszer folyamatos és szabályozott körülmények melletti átlegegőztetése, - mely megoldás egyébként az anaerob mikroorganizmusok veszélyes mértékű elszaporodásának a legegyszerűbb és a 42. ábrából is kézenfekvően adódó módja lehetett volna - ezért ki kellett dolgozni az alkalmazott hűtő-kenő folyadékok alkalmas biocid szerekkel történő kezelési technológiáját is [116].

5. BEVONATKÉPZÉS VIZES KÖZEGŰ KÉMIAI METALLURGIAI MÓDSZEREKKEL

Bevonatokat sokféle céllal alkalmaznak: korrózióvédelmi és esztétikai célból, fedőrétegek, illetve további bevonatfilmek hordozórétegeként, a fényt vagy másféle sugárzást visszaverő felület (reflexiós bevonatok) kialakítása céljából, az elektromos vezetés javítása, vagy például a felületi keménység és a kopásállóság fokozása céljából. Egyidejűleg többféle funkciót betöltő bevonatrendszerek is gyakoriak [117].

A vizes fázisból képezhető bevonó eljárások közé tartozik például az elektrokémiai leválasztás (galvanizálás), az elektroforetikus festés és a kerámia bevonatok felvitele elektroforetikus úton; az anódos oxidálással képzett oxidfilmek és a különféle kromatózási eljárások. Az elektrokémiai bevonatképzés hagyományos területeinek (fémek és fémötvözetek leválasztása, felülettisztítási módszerek) lendületes továbbfejlődése mellett a galvanizálásnak például egészen újszerű alkalmazásai is vannak. Pulzáló galván-szintézissel előállítottak 1:2:3 molarányú Y-Ba-Cu ternér ötvözetet, amelynek a termikus oxidálása után 90 K-en szupravezető tulajdonságú anyagot kaptak. Ugyancsak szupravezető tulajdonságú bevonatfilmeket gyártottak Sm-Ba-Cu, Dy-Ba-Cu és Y-Ba-CuO ternér összetételben [118]. A napelemes cellákhoz, a vékonyréteg-kondenzátorokhoz és a fényelektromos berendezésekhez is alkalmazható félvezető filmeket is sikerült már elektrokémiai oldatfázisú szintézissel előállítani. Az elektrolitoldat összetételének és a leválasztást befolyásoló technológiai paramétereknek alkalmas módon történt változtatása révén többféle összetételben képeztek ternér CdZnSe vékonyrétegeket vagy például InP és CdTe filmeket, mely utóbbiak ígéretes félvezető alapanyagok a napelemes energiatermelés számára [119].

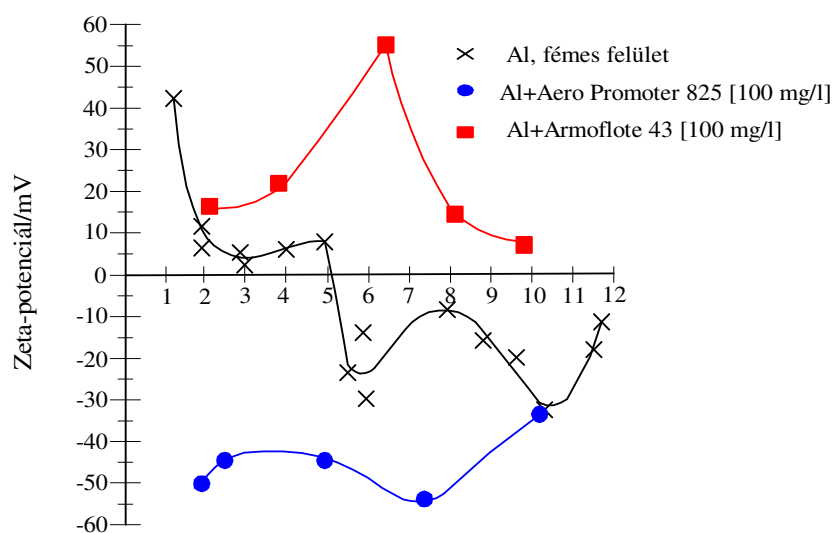
A galvántechnikai módszerekkel előnyösen képezhetők nagyobb és tagoltabb, nem tökéletesen sík felületű darabok is, ami a drágább fizikai bevonatolási módszerekkel (például atom/ion bombázás, elektronsugár-gerjesztésű vákuumgőzölés, gázfázisú molekula transzporttal kapcsolt epitaxiális filmképzés, pulzáló lézeres rágőzölés, fémorganikus kémiai gőzfázisú bevonatképzés, CVD [118] gyakorta nagyon nehezen kivitelezhető. Ezzel szemben az elektrolitikus módszerek izoterm körülmények között és a szobahőmérséklet közelében dolgoznak, az elektrokémiai paraméterek által könnyen kézben tarthatók, jól szabályozhatók és könnyen alkalmazhatók nagysorozatú gyártásra [119].

A galvanizálással rokon, de nagyon kevésbé ismert eljárás az elektroformázás, amellyel olyan bonyolult alakú darabokat is viszonylag könnyen el lehet készíteni, amelyeket a hagyományos gépi megmunkálások (például esztergálás, marás) egyikével sem. Előállíthatók ezzel a módszerrel ékszerek, hullámvezető testek, fémből készített optikai eszközök, gyógyászati berendezések (implantátumok), továbbá sablonok a hologramok, a videolemezek és a nyomólemezek készítéséhez [122].

5.1. Bevonatképzés fém- és fémvegyületporok vizes közegű szuszpenziójának segítségével

Vizes közegű precipitációs módszerekkel előállíthatók fémporok [123], akár nanométeres szemcsemérettel [124], vegyületporok különféle kerámiaipari célra [125] és sok más egyéb különleges technikai alkalmazás (pl. mikroelektronika, szenzometria) céljára [126-130] változatos szemcse-eloszlással vagy akár monodiszperz termékként.

Mindezen eljárások priméren megjelenő szilárd fázisú termékei a vizes közegben szuszpendáltak jelennek meg - továbbfeldolgozásuk legtöbbször speciális szilárd/folyadék elválasztási módszerek kifinomult alkalmazását igényli. Ezek megtervezéséhez és optimális üzemeltetéséhez elengedhetetlenül szükséges ismerni ezeknek a vizes közegű finomdiszperz rendszereknek a viselkedését térben és időben. A szuszpenziók diszpergált szilárd fázisa ugyanis gravitációs erőterben (pl. ülepedéskor) vagy elektromos erőterben (pl. elektrolízisnél) a felületi töltésüktől is befolyásolt módon viselkednek, melynek indikálására az elektroforetikus mobilitás illetve a zeta-potenciál mérése az egyik legelterjedtebb kísérleti módszer.



43. ábra

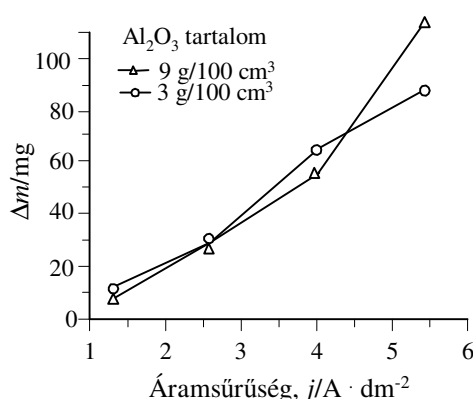
Alumínium port és felületaktív anyagokat is tartalmazó vizes szuszpenziók zeta-potenciálja a pH függvényében

Fémport vizes közegben szuszpendálva tartalmazó, mint például a 43. ábrán látható esetben tiszta alumínium finomszemcsés porát vízben és felületaktív anyagokat is tartalmazó vizes oldatokban elosztatva tartalmazó rendszerekben mérhető elektrokinetikai jellemzők több együttható tényező (hidratációs, szelektív adszorpciós és ozmotikus folyamatok és más határfelületi jelenségek) eredményeként adják azt a fizikai/elektrokémiai paramétert (zeta-potenciált), amelynek az előjele és nagysága alapján következtetni lehet a diszpergált szilárd fázis és a befoglaló vizes közeg kölcsönhatásának jellegére és erősségére [131].

A 43. ábrából következik, hogy az alumíniumporok vizes szuszpenzióinak stabilitása erősen változik a vizes közeg pH-jával. Felületaktív anyagokat is tartalmazó vizes

rendszerek közül például a $\text{pH} \approx 5-6$ és a $\text{pH} \approx 8-10$ körüli tartományokban a legnagyobb ezeknek a finomdiszperz rendszereknek a stabilitása, s ezt a tényt is figyelembe véve dolgoztuk ki azoknak a vizes közegű kémiai redukciós nikkelező fürdőinknek az összetételét, amelyekbe nagy mennyiségben $\sim 10 \text{ } \%(m/m)$ nagyon finom alumíniumport is szuszpendáltattunk. Ezekből a fürdőkből sikeresen tudtunk előállítani nikkel(foszfor)-alumínium diszperz (kompozit) bevonatokat (L. az 5.2. fejezetet.)

Finomdiszperz szilárd fázist is tartalmazó elektrolit-oldatokból történő együttleválás mechanizmusát és a kompozit bevonat kiépülését befolyásoló tényezők hatását potenciosztatikusan szabályozott elektrokémiai redukciós (precipitációs) módszerrel - laboratóriumi körülmények között - kísérletileg is vizsgáltuk [132].



44. ábra

Elektrokémiai precipitációval előállított rézalapú kompozit bevonatok Al_2O_3 tartalmának változása a szuszpenzió összetétele és a katódos áramsűrűség függvényében

Az ultrahangos homogenizálás után nyert réz(II)-szulfátos és $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ port ($1-2 \mu\text{m}$) is tartalmazó vizes szuszpenzióból tiszta réz katódlemezre választottunk le rezet, amelybe az áramsűrűségtől is függő mértékben (44. ábra) alumínium-oxid szemcsék is beépültek.

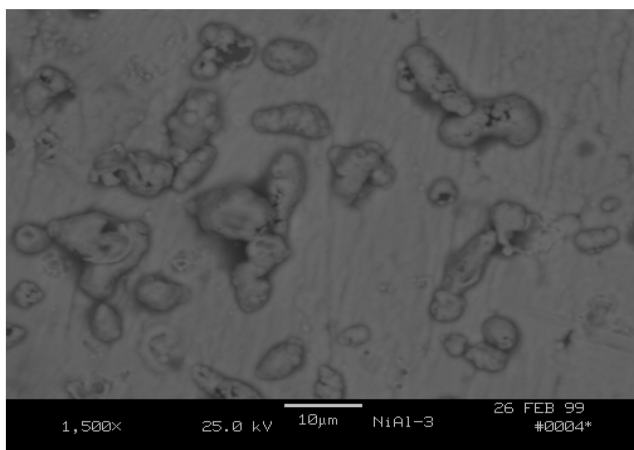
Az általunk vizsgált alumínium-oxidnál több nagyságrenddel finomabb (nanométeres) szemcsézetű $\text{AlO}(\text{OH})$ szólokban a diszpergált szilárd alumínium-oxid szemcséknek a katódfilmen keresztüli transzportja megfelelően nagy potenciálgradiens esetén elektroforetikus vándorlás[133], viszont a mikrométeres mérettartományba eső $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ szemcséknek az elektrolízis során folyamatosan vastagodó katódfehér réteghez jutása és abba történő beépülése döntően hidrodinamikai, mechanikai és adhézis erők együtthatásának az eredménye.

Fémalapú összetett (diszperz) bevonatok alacsony hőmérsékletű, vizes közegű leválasztására irányuló vizsgálatainkat a későbbiekben kiterjesztettük a kémiai redukciós precipitációs módszerekkel előállítható fémmátrixú kompozit bevonatokra is, részben az eltérő mechanizmusú leválási folyamatok összehasonlításának részletesebb vizsgálata, részben pedig ez utóbbi precipitációs módszer néhány előnyösebb tulajdonságának (pl. tagoltabb darabok egyenletesebb rétegben történő bevonása lehetsége) kiaknázása érdekében.

5.2. Kémiai redukciós nikkel-alumínium diszperz bevonatok előállítása

A felülettechnikai eljárások közül talán a kémiai redukciós precipitációs bevonatképzés a legérdekesebb, amellyel egyenáramforrás alkalmazása nélkül lehet fém és fémbázisú kompozit bevonatokat képezni. Kémiai redukciós úton le lehet választani nikkelt, rezet, aranyat, palládiumot, platinát és ezüstöt, melyek közül a kémiai nikkelezést alkalmazzák a leggyakrabban [134]. A kémiai redukciós bevonatképzésnek különösen az elektronikai iparban nagy a jelentősége: a nyomtatott áramkörti lapokra rezet, míg például a mágneses adathordozó lemezek felületére nikkelt szoktak leválasztani. A nyomtatott áramkörti lapokon a réz vezető rétegekhez ón/ólom lágyforrasztással kapcsolt alkatrészek esetében a réz felületére gyakran vékony (néhány μm -es vastagságú) Ni-P réteget is felvisznek, hogy meggátolják a viszonylag rideg réz-ón intermetallikus vegyületfázisok túlzott mértékű kialakulását a forrasztás során [135].

Finomszemcsés fémporokat (például alumíniumot, krómot, szilíciumot) szuszpendáltatva megfelelő összetételű kémiai redukciós nikkelező fürdőben, alacsony hőmérsékleten (30 - 85 °C) és költségtakarékos módon lehet beépíteni a vizes fázisban diszpergált szilárd komponenseket is a nikkel alapbevonatba. A technológiai paraméterek leválasztás közbeni változtatásával akár a beépült második fázist adó részecskék mélység szerinti eloszlása is szabályozható és az összetett bevonat oldatfázis felőli rétegében a szekunder fázist (pl. alumíniumot) olyan mértékben dúsultan tartalmazó felületi film (kéreg) is kialakítható, amelynek szabályozott atmoszférájú lokális (pásztázó hősugaras) termikus utókezelése/módosítása által oxidos fedőréteggel is burkolható a kompozit bevonat. Ezzel a felületnemesítő kiegészítő művelettel a szubsztráthoz nagyon jól tapadó, vele gyakorlatilag egybeépült többrétegű bevonatrendszer alakítható ki az adott funkcionális feladatra legmegfelelőbb módon, például a hőállóság fokozása, a korrózióállóság, a kopásállóság növelése, a tribokémiai tulajdonságok és ezek kombinációinak javítása céljából.



45. ábra

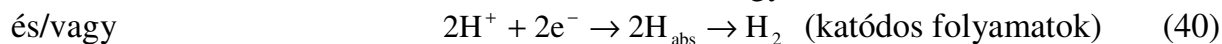
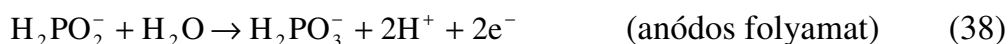
Nátrium-hipofoszfít redukálószer tartalmazó kémiai nikkelező fürdőből leválasztott nikkel-alumínium kompozit bevonat

A 45. ábrán látható összetett bevonat kialakításához finomszemcsés ($< 3 \mu\text{m}$) alumínium port szuszpendáltunk az 3. táblázatban feltüntetett komponenseket együtt tartalmazó fürdőben, melynek kiválasztásánál, illetve összeállításánál számos befolyásoló tényezőre (fürdőstabilitás, alumínium szemcsék felületi állapota és reakcióképessége, szuszpenzió-stabilitás, reaktorjellemzők hatása) kellett figyelemmel lennünk [131,136].

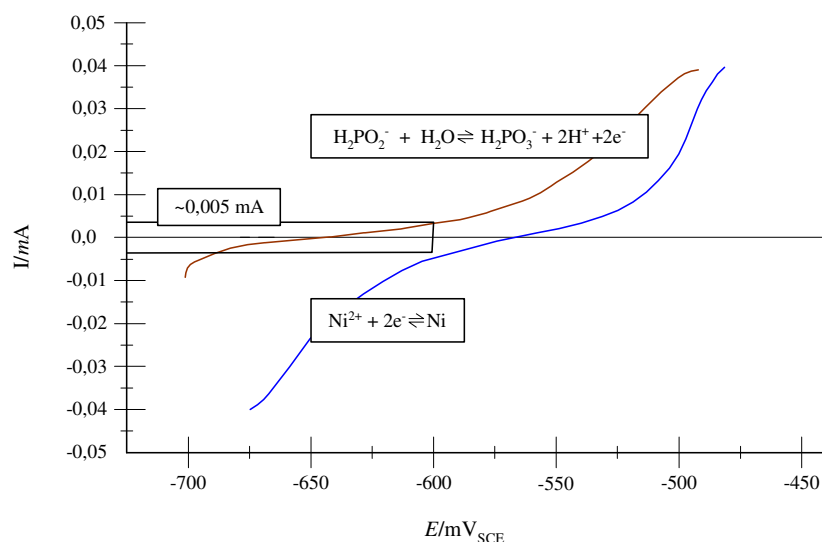
3. táblázat: A polarizációs vizsgálatokhoz használt oldatok

Oldat a nikkel katódos polarizációjához	Oldat a hipofoszfít anódos polarizációjához
$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 30 g/l	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20 g/l
Aminoecetsav 20 g/l	Aminoecetsav 20 g/l
$T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$
pH = 6	pH = 6
120 g/l Al por	120 g/l Al por

A kémiai redukciós nikkelezés mechanizmusa magyarázható a keverékpotenciál-elméletnek megfelelően azt feltételezve, hogy a nikkel katódos leválása és a redukálószer anódos oxidációja egyszerre megy végbe a katalitikus hatású szubsztrát felületén:



A (38-39) egyenletekből az is látható, hogy a nikkelleválás folyamata analóg a fémes korróziós folyamatokkal, de ekkor a reakciók fordított irányban játszódnak le. Amennyiben a (40) folyamat csak elhanyagolható mértékű kísérő/mellék reakciója a nikkelleválás katódos folyamatának, akkor a fentebbi elektrokémiai folyamatok kombinációjából adódó keverékpotenciál (E_{mix}) meghatározásából kiindulva, számítással becslést lehet tenni a bruttó folyamat sebességére is. A (37) egyenlet analógiájára, s a 3. táblázatban közölt összetételű oldatokkal dolgozva, külön-külön elektrokémiai polarizációs kísérletekkel próbáltuk meg szimulálni a feltételezett katódos (39), illetve az anódos (40) részfolyamatokat (46. ábra)



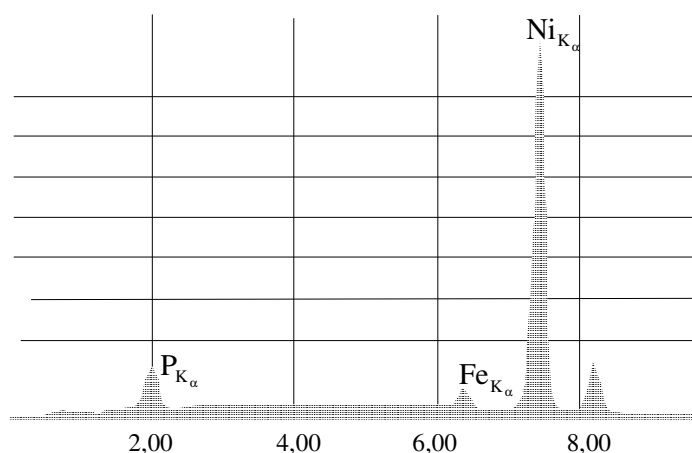
46.ábra Szuszpendált alumínium port is tartalmazó nikkelsó, illetve hipofoszfít tartalmú fürdők parciális polarizációs görbéi. (Ref. elektród: telített kalomel / S_{CE} /)

A 46.ábrán látható polarizációs görbéket nikkel (lemez, $0,65 \text{ cm}^2$) munkaelektóddal, inert gáz (N_2) buborékoltatás és 1 mV/s potenciál-pásztázás mellett vettük fel. Az adott kísérleti körülmények között a 46. ábrán bejelölt $\sim 0,005 \text{ mA}$ -es áramerősségből számított áramsűrűség ($0,005 \text{ mA}/0,65 \text{ cm}^2 \approx 8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) tekinthető a kémiai redukciós leválási folyamat e módszerrel becsült sebességének, amivel közelítőleg egyező érték adódott a Stern és Geary [121,137] összefüggéssel számolva is (4. táblázat).

4. táblázat: Az alumínium port is tartalmazó fürdő polarizációs görbéiből számolt adatok

j , áramsűrűség	K, ha $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$, $T = 85^\circ \text{C}$	$1/R_p$	R_p
$8,2 \cdot \mu\text{A}/\text{cm}^2$	0,035 V	0,0015 $1/\Omega$	660 Ω

Ugyanezen kémiai nikkelező fürdőösszetétel mellett, de kevesebb ($0 \dots 20 \text{ g/dm}^3$) Al port tartalmazó szuszpenziókkal végzett részletesebb vizsgálatok [137] során meghatározott parciális polarizációs görbékből is hasonló nagyságrendű ($6,5 \dots 12,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) leválási sebesség-értékeket lehetett ezzel a közelítő számítási módszerrel meghatározni, aminek megfelelőenél valamivel vastagabb Ni(P)-Al kompozitréteg-vastagságot mértünk a próbák keresztmetszeti csiszolatán pásztázó elektron-mikroszkópos (SEM) módszerrel. Ez a tény azonban önmagában nem cáfolja a leválás mechanizmusának elektrokémiai jellegét, inkább a két részfolyamat kapcsolt jellegére utal a valós, vagyis valamennyi fürdőösszetevőt tartalmazó kémiai nikkelező rendszerekben. Mindemellett a hipofoszfitos fürdőknél – a hipofoszfít önbomlásán túlmenően [138,139] – természetesen még azzal is számolni kell, hogy a hidrogén kisebb mennyiségben elemi foszfort is redukál a fürdőből, tehát a precipitációs folyamatok maguk is összetettebbek és ennek eredményeképpen a bevonat összetevői is a nikkel(+foszfor) (47. ábra) és a diszperz alumínium fázisok (45. ábra) lesznek.



47. ábra

Acél szubsztrátra leválasztott vékony kémiai nikkelfilm
elemi összetevői (mikroszondás/EDAX vizsgálat)

A kémiai nikkelező fürdők oldatkémiai (összetételi) jellemzőinek változtatásával egyébként a bevonat foszfor-tartalmát is mintegy 4...12% között lehet szabályozni, ami ugyancsak hatással lesz a bevonat tulajdonságaira, azaz a mátrix egyenletességére, az alapréteg tapadására, az összetett bevonat keménységére, kopás- és korrózióállóságára [140]. Ismert, hogy az olyan bevonatok, amelyek nemfémes komponenst tartalmaznak (foszfort vagy bór), nagyon eltérő tulajdonságokkal rendelkezhetnek [137]: a bevonatok sűrűsége általában kisebb, mint a tisztafém sűrűsége, ami összefüggésben van a szabálytalanabb (amorfabb, nanostruktúrált) bevonatszerkezettel; a foszformennyiség növelésével a nikkell ferromágneses tulajdonságai romlanak, és a 8 % (m/m) foszfort tartalmazó bevonatok már nem ferromágnesesek. Maguk a tiszta, diszperz fázisként alumínium szemcséket nem tartalmazó Ni(P) bevonatok emellett több mechanikai jellemzőjükkel is kitűnnek: viszonylag nagy keménységük például hőkezeléssel még tovább növelhető és a hőkezelt Ni(P) bevonatok keménysége még a keménykróm rétegekénél is nagyobb lehet, amit ~400 °C-ig meg is tartanak.

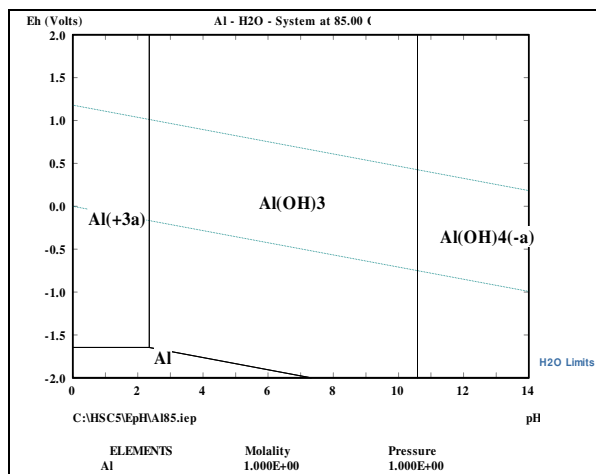
Mindezekre tekintettel, vizsgáltuk az újszerű, diszperz fázisként Al szemcséket is tartalmazó Ni(P)-Al összetett bevonataink keménységét is és azt találtuk, hogy a hőkezeletlen bevonatok mikrokeménység-értékei a 300-500 HV tartományba estek. A Ni(P)-Al, illetve a Ni(P) bevonatainknál a *Taber* koptató berendezéssel végzett mérések alapján pedig az volt megállapítható, hogy az alumínium szemcséket tartalmazó kompozit rétegek nem szenvedtek szignifikánsan nagyobb abráziós kopást, mint a csak nikkell-foszfor alapréteggel bevonatolt minták [136,141]. Ezek a mérési eredmények egyértelműen az újszerű Ni(P)-Al rétegek kedvező siklási tulajdonságaira utalnak.

A Ni(P)-Al összetett rétegek fentebb vázolt sajátos anyagtulajdonság-kombinációi mellett érdemes említést tenni arról a némiképp rokon rendszerről [141], amely a nanométeres mérettartományban rétegesen egymásra gőzölt Ni és Al filmek réteghalmazát újszerű forraszkötések létrehozására alkalmazza, azt kihasználva, hogy a Ni és Al atomok közötti vegyületképződést beindítva (a fóliát egy adott ponton felhevítve), el lehet indítani egy olyan önfenntartó és nagy reakcióhő felszabadulása mellett előrehaladó (self propagation) folyamatot, melynek révén a fólia két oldalához illesztett fémdarabok összehegednek.

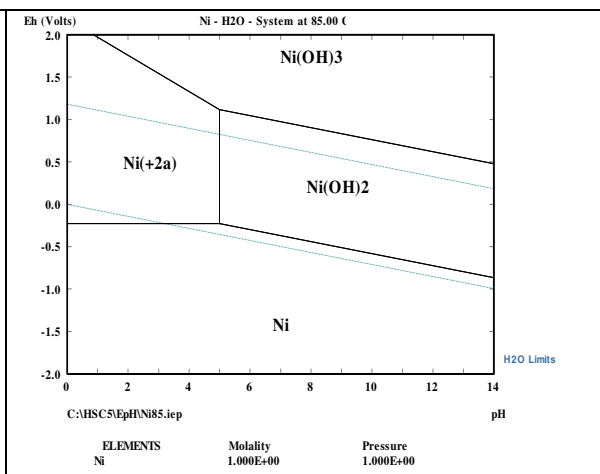
5.3. Alumínium kémiai nikkelezése

Az alumínium alapú ötvözetek felhasználásának körét jelentősen lehet bővíteni az adott célnak legjobban megfelelő funkcionális bevonat kialakításával. A kémia nikkel-foszfor bevonatok e területen is ígéretes megoldást adhatnak, feltéve, hogy a nagyon könnyen oxidálódó alumínium szubsztrát alkalmas előkezelésével biztosítani lehet a bevonat megfelelő tapadását és a kiépülő bevonat megkívánt jó tulajdonságait (hővezetés, elektromos vezetés, porozitás, egyenletesség, mikroszerkezet, fény, stb). A számos előkezelési recept [142] ellenére még ma is legelterjedtebben a kétszeri cinkátozás módszerét [141] használják a gyakorlatban.

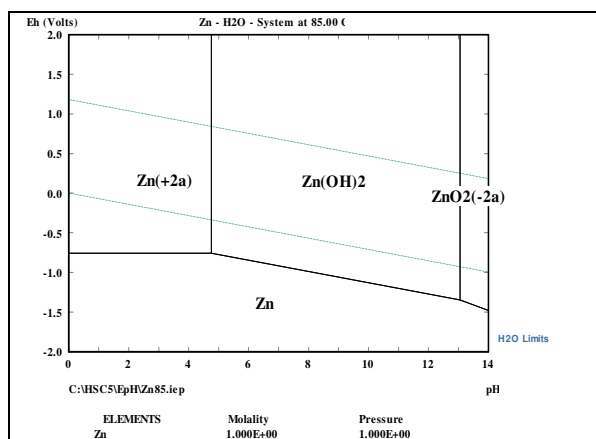
Laboratóriumi vizsgálataink célja a cinkátos előkezelés és néhány további előkezelési módszer hatásának tanulmányozása volt az enyhén savas és adalékoltalan kémiai nikkelező fürdőnkől AlMg₂ típusú alumínium ötvözet szubsztrátra leválasztott nikkel-foszfor rétegek fontosabb tulajdonságaira.



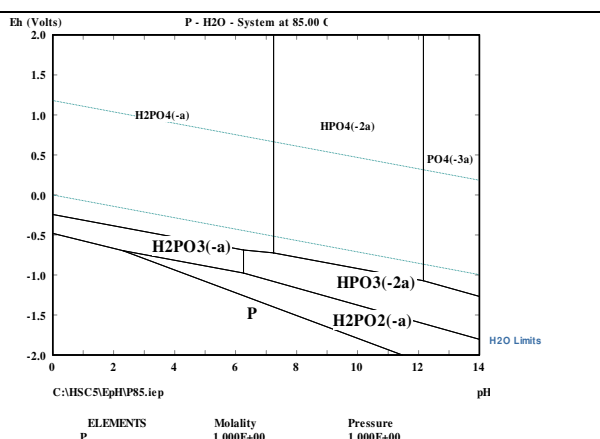
48/a. ábra A Pourbaix diagramon feltüntetett specieszek stabilitási területei az Al-H₂O rendszerben 85 °C-on



48/b. ábra A Pourbaix diagramon feltüntetett specieszek stabilitási területei a Ni-H₂O rendszerben 85 °C-on



48/c. ábra A Pourbaix diagramon feltüntetett specieszek stabilitási területei a Zn-H₂O rendszerben 85 °C-on



48/d. ábra A Pourbaix diagramon feltüntetett specieszek stabilitási területei a P-H₂O rendszerben 85 °C-on

A 48/a-d. ábrák világosan mutatják, hogy az aktív felületű alumínium vizes oldatából akár a nikkelt, akár a cinket közvetlenül redukálni (cementálni) képes, és elvileg még a hipofoszfít (H_2PO_2^-) ionokat tartalmazó oldatból is redukálhat ki elemi foszfort. A zsírtalanított/tisztított felületű alumínium szubsztrát szokásos kémiai pácolása/polírozása pedig aktiválni fogja az alumínium felületét, amelyre feltétlenül nagy figyelemmel kell lenni az előkezelési módszer kidolgozásánál.

5.3.1. Nikkel-foszfor bevonatok előállítása AlMg₂ szubsztrátra

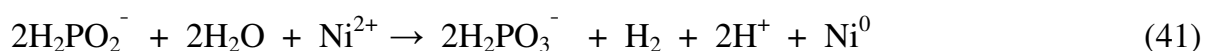
A laboratóriumi vizsgálatokat a mintalemezek kémia pácolása/polírozása után mindig az alábbi kiindulási összetételű fürdőből (5. táblázat) választottuk le. Minden vizsgálathoz frissen összeállított oldatot használtunk, biztosítva ezzel a leválasztást befolyásoló oldatösszetétel állandóságát [144,145].

5. táblázat: Alumínium kémiai nikkelezésénél használt oldatok

Kémiai pácolás/polírozás oldata		Kémiai nikkelező oldat	
Kénsav /cc. H_2SO_4 /	40 ml	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20 g/l
Foszforsav / H_3PO_4 /	20 ml	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	28 g/l
Desztillált víz	40 ml	Nátrium-acetát-trihidrát	35 g/l
Propionsav	0,1 ml	Tejsav (80%-os)	20 g/l
$T = 60 - 70\text{ }^\circ\text{C}$		$T = 85\text{ }^\circ\text{C}$	
Bemerítési idő	~ 2 min	pH = 4,6	

Mivel a kémiai nikkelező fürdőkből történő bevonatképzés felettebb összetett, felületkatalizált folyamat, ezért érdemes röviden áttekinteni az általunk használt foszfinátos oldatból történő leválasztás mechanizmusának legfontosabb lépéseit [146-148].

A nikkelionok foszfinátos (hipofoszfitos) redukciójának bruttó reakciója:

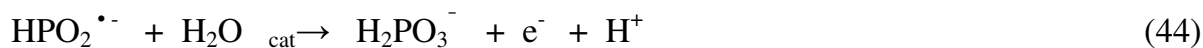


A Ni^{2+} ionok redukciójához az elektronokat a foszfinát ionok oxidációja szolgáltatja, aminek előfeltétele, hogy a foszfinát anionok adszorbeálódjanak a katalitikus hatású szubsztrát felületén, azaz:



A katalitikus hatású felületen adszorbeálódott foszfinát anion oxidációját pedig az alábbi részfolyamatokkal jellemezhetjük:





A hipofoszfít (foszfinát) $/(\text{H}_2\text{PO}_2^-)_{\text{ads}}/$ átalakulása tehát a P-H kötés (homolitikus) felszakadásával kezdődik, majd az így keletkező $\text{H}_2\text{PO}_2^{\bullet-}$ gyök (közttermék) általában már könnyen oxidálódik, melynek eredményeképpen ortofoszfít és hidrogéngáz keletkezik /(44) és (45) reakciók/.

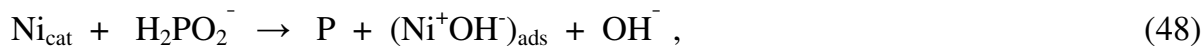
A hipofoszfitos kémiai nikkel-leválással azonban egy fontos kísérő folyamat is együtt jár, nevezetesen az elemi foszfor leválása, mely beépül a nikkel bevonatba. (Ezért is szerencsésebb nikkel-foszfor leválásról beszélni a hipofoszfitos nikkelező fürdők alkalmazása kapcsán!) A foszfor-leválás történhet a katalitikus hatású felületen adszorbeálódott atomos hidrogén által:



Az ún. elektrokémiai mechanizmus szerint az elemi foszfor az alábbi, közvetlen katódos folyamat eredménye:



Az inkább lúgos kémiai nikkelező fürdőkben emellett még feltételezik, – az ún. Cavallotti és Salvago [149] féle mechanizmus szerint – hogy a katalitikus hatású nikkel felület közvetlenül is reakcióba léphet a hipofoszfittal, az alábbiak szerint.



Ahol a $(\text{Ni}^+\text{OH}^-)_{\text{ads}}$ jelöléssel egy, a felületen adszorbeálódott $\text{Ni}(\text{I})\text{OH}$ /azaz hidrolizált $\text{Ni}^+ /$ specieszt jelöltünk.

A kémiai (vegyi) nikkelezést alkalmazók előtt jól ismert, hogy a szubsztrát anyagának és felületállapotának a leválási folyamat kezdetén (és sokáig még utána is!) meghatározóan fontos hatása van a kiépülő bevonat számos tulajdonságára (például a tapadására, szerkezetére, porozitására, stb.). Ebből a szempontból a passzív állapotú (oxidfilmmel borított felületű) alumínium aligha lehet katalitikus hatású és amennyiben a kémiai előkezelések (pácolás/maratás) során az alumínium felülete fémesen aktívvá válik, akkor pedig a nikkelnél jóval negatívabb elektródpotenciálú alumínium a vele érintkezésbe kerülő kémiai nikkelező fürdő csaknem valamennyi komponensével (a Ni^{2+} ionokkal, a hipofoszfít anionnal, a $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ specieszekkel, a komplexképző és/vagy pufferhatású adalékokkal) kémiai reakcióba léphet (48/a-d. ábra). Amennyiben ennek következtében oldhatatlan vagy a felületen adszorbeáltan visszamaradó reakciótermékek keletkeznek, akkor kevésbé lehet jó minőségű Ni-P

bevonat kiépülésére számítani. Az alumínium esetében tehát a megfelelő előkezelésnek nagyon nagy a jelentősége.

5.3.2. Az AlMg₂ szubsztrát előkezelése kémiai nikkelezéshez

A legelterjedtebben használatos cinkátozáson (6. táblázat) kívül megpróbáltunk tiszta nikkelfilmet (7. táblázat) is leválasztani a tisztított és kémiai úton polírozott/maratott AlMg₂ minőségű próbalemezekre; de ezeken túlmenően, egy újszerű előkezelés (8. táblázat) hatását is vizsgáltuk, mely utóbbinál semmilyen cementálható kationt nem tartalmazott az előkezelő fürdő. Összehasonlítás céljából egyes próbalemezeket közvetlenül is bevontunk Ni-P réteggel. Ezeket a későbbiekben a **Ni-P/Al** jelöléssel szerepeltetjük.

6. táblázat Erősen lúgos, cinkátos előkezelő fürdő vékony cinkfilm kialakítására az AlMg₂ ötvözet szubsztrát felületén

Nátrium-hidroxid, NaOH	400 g·dm ⁻³
Cink-szulfát, ZnSO ₄ ·7H ₂ O	120 g·dm ⁻³
Nátrium-kálium-tartarát	6 g·dm ⁻³
Hőmérséklet	293 K
Mártási/kezelési tartózkodási idő	1 min

*A cinkátozással előkezelt, kémiai nikkelezett próbalemezek jelölése: **Ni-P/Zn/Al**.*

7. táblázat Fluoridos (cementáló) nikkelező fürdő az AlMg₂ ötvözet szubsztrátok felületének előkezelésére

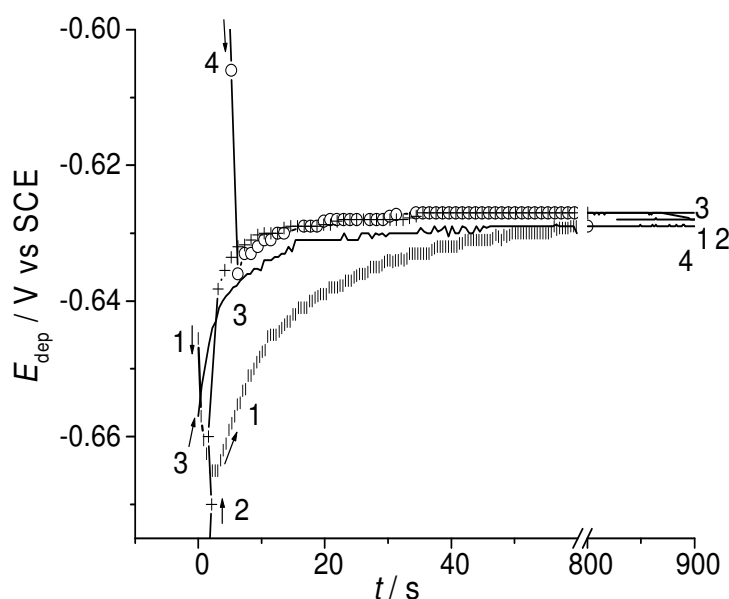
Nikkel-szulfát, NiSO ₄ ·7H ₂ O	28 g·dm ⁻³
Folysav, HF, 40%	90 g·dm ⁻³
Bórsav, H ₃ BO ₃	40 g·dm ⁻³
Hőmérséklet	293 K
Mártási/kezelési tartózkodási idő	1 min

*A cementálással nagyon vékony nikkelfilmmel bevont, majd ezt követően kémiai nikkelezett mintalemezek jelölése: **Ni-P/Ni/Al**.*

8. táblázat Adszorpciós hipofoszfitos réteg képzésére alkalmas kezelő fürdő az AlMg2 ötvözet szubsztrátok felületének előkezelésére

Nátrium-hipofoszfít, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$30 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
Tejsav, 80%	$20 \text{ cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$
pH	4,6
Hőmérséklet	358 K
Mártási/kezelési tartózkodási idő	5 min

A meleg hipofoszfitos fürdőben előkezelt, majd kémiai nikkelezett próbalemezek jelölése: **Ni-P/HP/Al**.



49. ábra A különféle előkezelések után, a kémiai nikkelezés közben mért E_{dep} potenciálok az idő függvényében [150]

1: **Ni-P/Al**; 2: **Ni-P/Zn/Al**; 3: **Ni-P/Ni/Al**; 4: **Ni-P/HP/Al**

A 49. ábrán jól látható, hogy a kémiai pácolás (5. táblázat) és öblítés után cinkátozással (2 görbe, +), illetve a meleg, hipofoszfitos áztatással (4 görbe, o) előkezelt alumínium lemezeknek az összehasonlító telített kalomel (SCE) elektródhoz képesti potenciálja másodpercek alatt eléri az ún. 'steady state' leválási ($_{\text{dep}}$) potenciált. Ezzel szemben, erre az állandósult értékre, különösen a kémiai pácolás után nyilvánvalóan többé-kevésbé aktívvá vált és semmilyen előkezelést sem kapott alumínium szubsztrát (1 görbe) potenciálja áll be a leglassabban. Ez az indukciós periódus a csupasz felületű alumínium esetében csaknem egy teljes percig elhúzódik. A csak egy-két μm -es vastagságú Ni-P filmmel bevont darabok esetében ennek a ténynek az ennyire vékony bevonatok tulajdonságaira (például a porozitására, korrózióállóságára) is nyilvánvalóan hatása van.

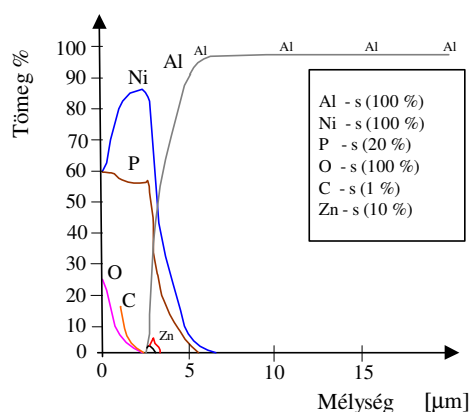
A kémiai nikkel-foszfor leválás megindulásakor, mégis a legnegatívabb potenciálról (-1,2 V_{SCE}) a cinkátozott felületű szubsztrát (2 görbe) potenciálja kezd el növekedni, ami

arra utal, hogy az alumínium felületére cementált cink egy része kezdetben az oldatba vándorol ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$), és emiatt tolódik el a mintalemez potenciálja a katódos irányba. Ezt a folyamatot azonban hamarosan elfedi a kémiai nikkel-leválás előrehaladása, és hamarosan beáll a potenciál a Ni^{2+} és a H_2PO_2^- ionok közötti, felületkatalitikus reakcióra jellemző ($-0,63 \text{ V}_{\text{SCE}}$ körüli) leválási potenciál értékre.

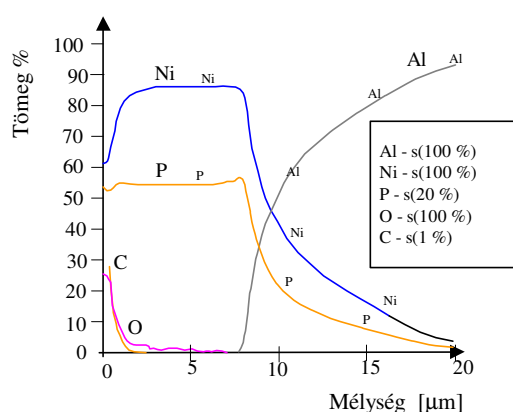
Az indukciós periódus után 30-60 perc vagy még hosszabb idő alatt leválasztott Ni-P rétegek leválási potenciálja már jóval kevésbé különböző, vagyis hosszabb idő elteltével már csak a Ni-P bevonat tovább-épülése/vastagodása a meghatározó folyamat.

5.3.3. Az előkezelések után képzett Ni-P rétegek jellemzése

A kémiai nikkel-foszfor bevonatok és az alap (szubsztrát) kapcsolódásának erősségére (tapadás) és magának a bevonatnak a funkcionális szempontból fontos fizikai és kémiai jellemzőire, a mélység szerinti összetételnek a változása (a kémiai elemi és a vegyületfázisok szerinti összetétel változása egyaránt) meghatározó hatással van. A külső határfelülettől befelé hatoló, ún. profil analízis a mikrométeres nagyságrendbe eső bevonatok esetében ma már viszonylag kényelmesen elvégezhető a Glimm-kisüléssel gerjesztett plazmasugárral (GD = glow discharge) dolgozó optikai emissziós spektrometria (OES) módszerével [151]. A GDOES technikát alkalmazva [152] határoztuk meg a különböző előkezelések után nikkelezett próbáink mélység szerinti összetételét a fontosabb elemekre. A 50/a,b. ábrán két olyan próbáról készült felvételt láthatunk, amelyek külső felületei – a rajtuk elvégzett gyorsított korróziós laboratóriumi vizsgálatok következtében – már jelentősebb mértékben oxidálódtak. A cinkátozással előkezelt mintán (50/a. ábra) kialakított 3-4 μm -es Ni-P bevonat vastagsága láthatóan még olyan csekély, hogy agresszívabb korróziós közegben az ilyen vékony bevonatnál (elsődlegesen nyilvánvalóan az óhatatlanul meglévő kicsiny pórusokon keresztül) akár a bevonat/szubsztrát határfelületig is beszűremkedhetnek a vizes korróziós közegnek a korróziós szempontból aktív (oldott oxigén, savprotonok, hidroxidionok, kationok, anionok, stb.) alkotói. Agresszívabb vizes korróziós környezetben történő felhasználás esetén tehát – a kémiai nikkelezés gyakorlatának is megfelelően – legalább 15-20 μm -es vastagságú Ni-P réteget szükséges leválasztani. Az előbbinél vastagabb bevonattal nikkelezett próbalemezről készült GDOES felvételen (50/b. ábra) azt kívántuk szemléltetni, hogy mennyire egyenletes a vastagabb bevonattá kiépülő Ni-P rétegben a Ni és a vele együttleváló elemi foszfor elem-eloszlása.



50/a. ábra Cinkátozással előkezelte
(**Ni-P/Zn/Al**) alumínium próbalemez
GDOES profilelemzése



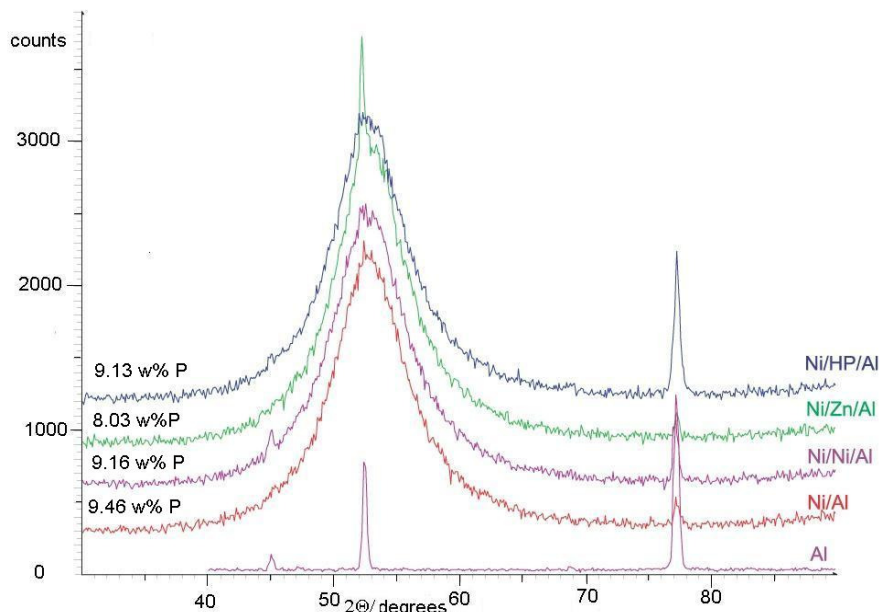
50/b. ábra A hipofoszfites fürdőben
előkezelte (**Ni-P/HP/Al**) alumínium
próbalemez GDOES profilelemzése

A 50/a ábrán viszont még az szembetűnő, hogy a Ni-P leválasztáshoz cinkátozással előkészített alumínium szubsztrát és a bevonat közötti határfelületen az előkezelő oldatból kicementálódott cink – a kémiai nikkelezés kezdetén észlelt beoldódás ellenére – még egyértelműen kimutatható volt, vagyis az ezzel a módszerrel előkezelte, majd Ni-P réteggel bevont darabok esetében ezzel a közbülső cinkfilmmel egy-egy különlegesebb (pl. mikroelektronikai) felhasználás esetén számolni kell. Emellett a túlságosan vékonyan nikkelezte darabok esetén, a cink határfelületi jelenléte – a rétegorozítás függvényében – a korróziós folyamatokra is hatással lehet.

A különböző felület-előkezelési módszerek alkalmazása után 30, illetve 60 perces leválasztással nyert Ni-P bevonatok rétegvastagságait a 9. táblázatban foglaltuk össze [153,154]. Az adatokból látható, hogy a hipofoszfites előkezelésnek a kémiai nikkel-foszfór leválás sebességére nincs különösebb gátló/lassító hatása, ami ennek az előkezelésnek a gyakorlati alkalmazhatóságát tekintve kifejezetten előnyös, lévén maga a kémiai nikkelezés egy viszonylag lassú bevonótechnika.

9. táblázat A tömegváltozás (Δm) és a keresztmetszeti csiszolatokon (SEM) mért értékek alapján meghatározott Ni-P bevonatvastagságok a különböző módon előkezelte mintáknál

	Bevonat-vastagság/ μm / Δm alapján/ (30 perces leválasztás)	Bevonat-vastagság/ μm / Δm alapján/ (60 perces leválasztás)	Bevonat-vastagság/ μm /SEM alapján/ (60 perces leválasztás)
Ni-P/Al	8,8	17,7	13,5
Ni-P/Zn/Al	6,4	11,9	9,2
Ni-P/Ni/Al	6,3	12,1	9,4
Ni-P/HP/Al	8,6	17,5	17,2



51. ábra A különböző módon előkezelt és kémiai nikkelezett alumínium mintákról készített diffraktogramok. [155]

Az Al szubsztráton azonosított csúcsok rendre:

Al{111}, Al{200}, Al{220}

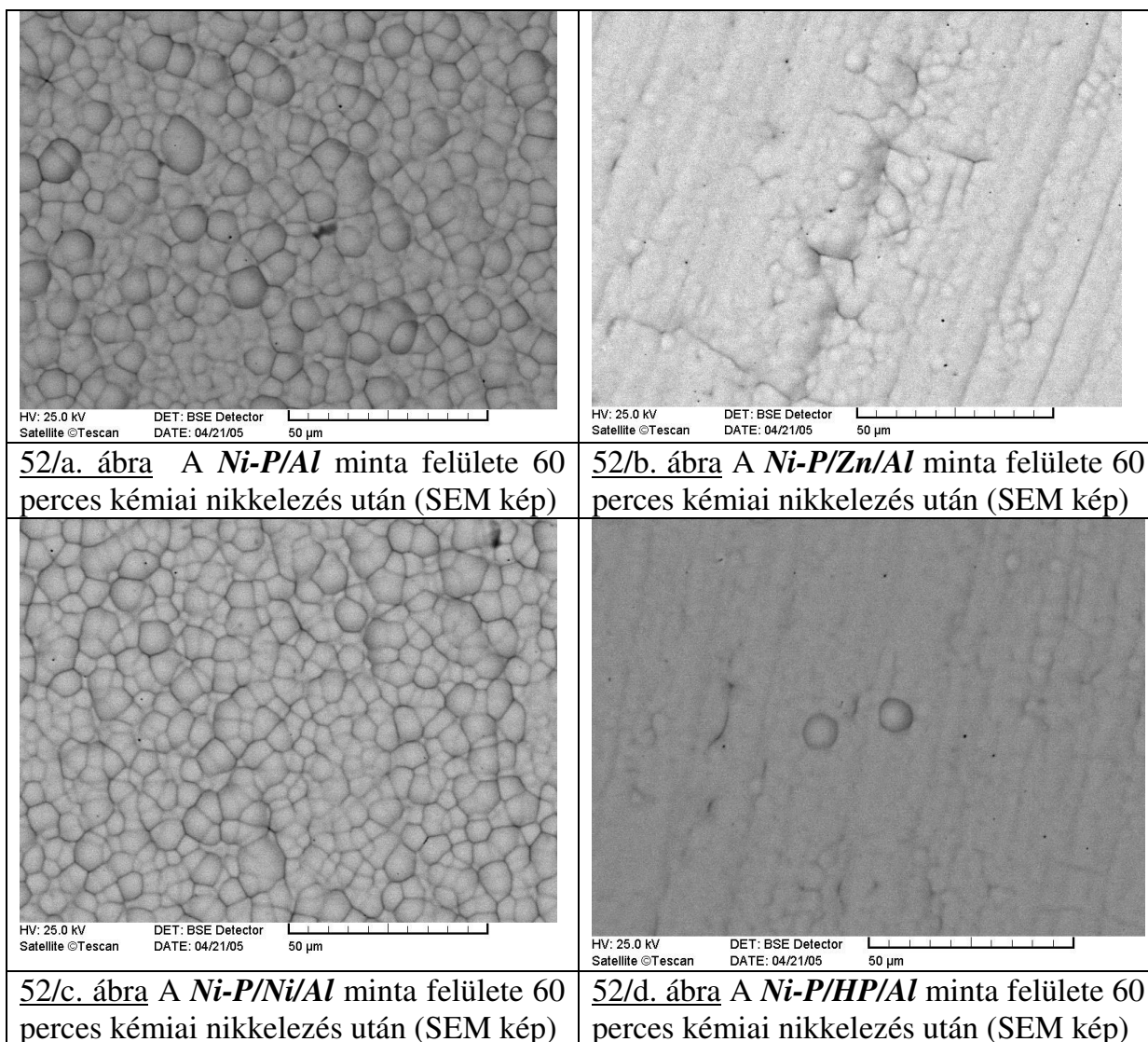
A röntgendiffrakciós mérés technika megfelelő alkalmazásával [150,155] információt nyerhetünk mind a szubsztrát, mind a kémiai nikkel-foszfor bevonat kristályos, illetve amorf szerkezetéről. A 51. ábrán látható felvétel kiértékelése alapján megállapítható volt, hogy a diffraktogramok az amorf állapotú anyagok jellegzetes lefutású diffrakciós képét mutatják, a hosszútávú rendet nem tartalmazó szerkezet jellegzetesen széles intervallumra kiterjedő szórás képét. Néhány diffraktogramon kristályosságra utaló csúcsok is jelentek. Ezek helye azonban megegyezett a szubsztrát szerepét betöltő alumínium-lemez rácstávolságainak megfelelő reflexiók helyekkel. Ezért elvégeztük az alumínium lemez diffrakciós mérését is, a leválasztott Ni-P réteggel nem borított részen (Lásd az 'Al' jelzésű görbét!). Ezen a felvételen az ebbe a szögintervallumba eső {111}, {200} és {220} Miller-indexű síkok reflexiói láthatók. Az alumínium lemez, mint ahogyan az várható is volt, elég erősen textúrázott. Az egyébként legintenzívebb {111} sík nagyon kis intenzitású, s legerősebb a normálisan csak 30%-os {220}.

A leválasztott rétegről készített felvételeken jelentkező csúcsok az Al csúcsoknak felelnek meg. Ezek tehát inkább alumínium csúcsok, mintsem a réteg kristályos állapotára utalók. A csúcsok különböző erőssége elsődlegesen a nem egyenletes rétegvastagsággal, és esetleg a Ni-P réteg anyagának lazább vagy tömörebb szerkezetével is összefüggésben lehet.

Az amorf réteg rendezetlen helyzetű atomjairól kapott széles szórás eléggé elfedi a nem túl erős Al{200} csúcsot, míg a legerősebb Al{220} reflexió helyén már csak az abszorpció miatti gyengülést tapasztaljuk. Ennél a minta sorozatnál érdekes volt a vizsgált *Ni/Zn/Al* jelű minta viselkedése: ezen a {200} csúcs erősebbnek mutatkozott, mint a {220}. Feltehetően vagy az Al szubsztrát lemezanyaga volt más textúrájú, vagy

ebben a Ni-P bevonat rétegben volt kristályos fázis is, éppen olyan síktávolsággal, mint az alumínium {220} síkjáé.

A később készített [150,156] minta sorozatokon végzett és részletesebben kiértékelt röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a legkisebb mennyiségben (~8%) foszfort tartalmazó, cinkátos előkezelés után kémiai nikkelezett minták bevonatában néhány százalékos mértékben kristályos fázis is jelen volt, míg a nagyobb (~9,1...9,5%) foszfortartalmúaknál gyakorlatilag a mérési hibahatár tartományába eső, vagyis alig kimutatható mértékű volt a Ni-P rétegek kristályos hánnyada.



A kémiai nikkel-foszfor bevonatok számos alkalmazási területét tekintve az egyik legfontosabb jellemzőjük a kiválónak tartott korrózióállóságuk tényleges mértéke. Ebből a szempontból általában az amorf szerkezetű Ni-P bevonatokat tartják jobbnak. Ez a paraméter ugyanakkor egyáltalán nem függetleníthető az adott korróziós

közeg/környezet tulajdonságaitól, tehát minden konkrét esetben szükséges laboratóriumi és/vagy ún. kitéti vizsgálatokkal ellenőrizni egy-egy [bevonatolt szubsztrát]/[korróziós közeg] rendszerre vonatkozó korróziós jellemzőket/mutatókat. Ilyen irányú vizsgálatokat a különböző módon előkezelt mintalemezekon elektrokémiai polarizációs módszerekkel végeztünk [150,153]. Külső megjelenésüket tekintve jellemzően a 52/a-d. ábrán pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) képeken látható felületi morfológiával rendelkező próbalemezek korróziósebességét enyhén savas (pH=3) nátrium-szulfát oldatokban vizsgáltuk az anódos és a katódos polarizációs görbék, valamint az R_p polarizációs ellenállás meghatározása alapján. A korróziós potenciálokat és a j_{corr} korróziós áramokat a 10. táblázatban foglaltuk össze.

10. táblázat A négyféle előkezelés után 60 percig nikkelezett mintákon mért korróziós potenciálok és korróziós sebességek enyhén savas (pH3) vizes Na_2SO_4 oldatban szobahőmérsékleten

	$\varepsilon_{\text{corr}}/ \text{mV}$	$j_{\text{corr}}/ \mu\text{A cm}^{-2}$	$\varepsilon_{\text{corr}}/ \text{mV}$	$j_{\text{corr}}/ \mu\text{A cm}^{-2}$
	<u>Oxigéntelenített oldatban</u>		<u>Átlevegőzött oldatban</u>	
<i>Ni-P/Al</i>	-489±31	4,0±1	-279±35	28±14
<i>Ni-P/Zn/Al</i>	-415±77	3,3±1	-290±9	19±8
<i>Ni-P/Ni/Al</i>	-426±33	2,1±1	-291±12	8±4
<i>Ni-P/HP/Al</i>	-514±8	1,8±0,6	-298±10	8±4

Látható, hogy az előkezelés nélkül nikkelezett alumínium, illetve a cinkátozással előkezelt és mintegy 10...17 μm -es bevonat-vastagságú Ni-P réteggel borított mintalemezek korróziósebessége különösen az átlevegőzött (vagyis oldott oxigént is tartalmazó) 3-as pH-jú, vizes Na_2SO_4 -os oldatokban volt nagyobb, mint a cementált nikkel filmmel (***Ni-P/Ni/Al***) átvont, illetve hipofoszfites előkezeléssel (***Ni-P/HP/Al***) felületkezelt, majd ezen előkezelések után kémiai nikkelezett mintáké.

6. ÖSSZEFOGLALÁS, TÉZISEK

A Fémkohászattani (jelenleg: Metallurgiai és Öntészeti) Tanszékre kerülésem óta eltelt mintegy tizenöt évben – mind oktatói, mind kutatói, mind pedig a kapcsolódó szakmai-közéleti tevékenységemben egyaránt – elsődleges törekvésem volt olyan szakterületen és úgy dolgozni, hogy a hagyományosan nyersanyag-feldolgozási technológiákkal foglalkozó fémkohászati tanszéki szakmai közösség tevékenységét olyan interdiszciplináris szakterületek művelésével bővítsem, amelyek elsősorban a vizes közegű kémiai metallurgiai műveletek hatékonyabb, illetve újszerű területeken lehetséges néhány további, elsősorban felülettechnikai alkalmazását célozták.

Ettől a céltól vezérelve, a korábbi (1990 előtti) részben kémiai, ill. fizikai-kémiai, részben kohászati, ill. anyagtudományi jellegű problémákkal kapcsolatos szakmai-tudományos kutatási tevékenységemet bővítettem – többek között három OTKA kutatási munka – a hidrometallurgia és az elektrometallurgia, azaz a kémiai metallurgia bizonyos területeinek, a fémes szilárd fázis és a vele érintkező vizes közegek közötti folyamatoknak, például a korróziós és fémleválasztási folyamatoknak, valamint a fémek és fémvegyületek előállítási és elválasztási mechanizmusának és kinetikájának tanulmányozásával. A jelentősebbnek vélt eredményeinket az alábbi csoportosításban foglaltam össze.

6.1. Hidrometallurgiai oldatrendszerek

6.1.1. Oldatjellemzők koncentráció- és hőmérsékletfüggése

A $\text{HCl-LaCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ és a $\text{HCl-M}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (ahol az $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Cu, ill. Cd}$) rendszerekben elvégzett nagy pontosságú sűrűség (ρ), elektromos vezetés (κ) és viszkozitás (η) méréssel nyert adatok között meghatároztunk olyanokat is, amelyek a mért oldatjellemzőknek (κ , η , és a V moláris térfogat) állandó I ionerősségek melletti molalitás-, illetve az y_{HCl} ionerősség-tört függését mutatják. Ezeket a nagy pontosságú kísérleti adatsorainkat a kiindulási binér rendszerek vonatkozó adataiból a szokásos keverési és additivitási szabályok alapján leírva, és a $\Delta_{\text{mix}}(\kappa, \eta, V) = f(y_{\text{HCl}})$ eltéréseket minden egyes oldatjellemzőre kiszámítva megállapítottam, hogy e görbék lefutása (a maximum-helyek sorrendje, nagysága és helyzete az y_{HCl} változásával) egyértelműen összefüggésben van a $\text{Mn}^{\text{II}} < \text{Cu}^{\text{II}} < \text{Cd}^{\text{II}}$ kationok kloridos vizes oldatokban érvényes klorokomplex-képzési hajlamának a megadott rangsorolás szerinti erősségével.

6.1.2. A precipitációs folyamat szabályozása

A többkomponensű vizes elektrolit oldatok egyes fizikai-kémiai alapsajátosságainak és szerkezetének jobb megismerését célzó alap kutatás jellegű korábbi vizsgálatainkat kiterjesztettük a $\text{MnCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ rendszer túltelített oldataiból történő sókiválasztási precipitációs folyamat szilárd terméke minőségére (szemcseméret-eloszlására, kristályos szerkezetére) is ható tömb sajátságok (térfogati jellemzők és viszkozitás) molalitás-függésének nagy pontosságú kísérleti meghatározására. A 25 °C-on mért

adatok elemzése alapján kimutattam, hogy a kiválási folyamatot és egyúttal a szilárd kristályos termék minőségét – a komponens-transzport folyamatokra gyakorolt hatásán keresztül – elsődlegesen az oldatok MnCl_2 tartalma határozza meg, mely utóbbi komponens a ternér oldatok dinamikai viszkozitását, az oldott HCl hatását többszörösen meghaladó módon megnöveli; s ezt a hatást a termékminőség szabályozásánál is szükséges figyelembe venni.

6.2. Precipitációs laboratóriumi reaktorok fejlesztése és alkalmazása

6.2.1. Cink-hidroxid reakciótermék elválasztása

Vizsgáltuk többféle híg technológiai oldat fémtartalmának precipitációs módszerekkel lehetséges leválasztására és a szilárd termékek elkülönítésére egyszerű megoldást jelentő eljárásokat, és ezen vizsgálataink során - többek között - megállapítottam, hogy hidroxidos leválasztás során a tiszta Zn(OH)_2 precipitátumok ülepíthetősége - idegen anyagok (pl. flokkuláló, ill. üledést segítő egyéb adalékok) bevitele nélkül is - hatásosan javítható a *részleges iszapvisszakeveréssel*.

6.2.2. Fémkloridok hatékony leválasztása vizes MgO/Mg(OH)_2 -os szuszpenzióval

Oldattisztítási célból történő precipitációs folyamatok tanulmányozása során vizsgáltuk az $\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ és a $\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ (ahol az $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Cu, Ni, Zn}$ ill., $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe, Cr}$) átmeneti-, illetve nehézfém-sók binér vizes oldatainak kezelését magnézium-hidroxiddal, illetve többféle ipari és laboratóriumi módszerrel előállított magnézium-oxid porok adagolása mellett. Megállapítottam, hogy a csekély fémiontartalmú vizsgált rendszerekben az összetett kiválási folyamat szempontjából kifejezetten előnyös, hogy ha a hidroxidionokat szolgáltató reagens maga is egy rosszul oldódó bázis, ugyanis a csekély oldhatóságú átmeneti-fém- és nehézfém-oxidok/hidroxidok vizes közegű határfelületi és elektrokinetikai viselkedésével ellentétben, az oldatlan $\text{MgO/Mg(OH)}_2(\text{s})$ -ot is tartalmazó vizes szuszpenziókban a MgO szemcsék felületi töltése még az erősen lúgos (8,5 ... 11,2) pH tartományban is kissé pozitív, így a MgO-ot is még feleslegben tartalmazó átmenetifém-, illetve nehézfém-hidroxidos precipitátumok kiválási mechanizmusának egyik fontos lépése a szemcsék *elektrosztatikus heteroaggregálódása*.

6.2.3. Cementálás műveletének intenzifikálása

A hidrometallurgiai műveletek között gyakorta alkalmazott kontakt-redukciós precipitáció (cementálás) folyamatában az összetett, többlépéses heterogén kémiai reakciók transzport folyamatokkal kapcsolatosan játszódnak le, s ilyen típusú rendszerekben a reaktorjellemzők szerepe meghatározó fontosságú. Ennek alapján vizsgáltuk – laboratóriumi körülmények között – egy cinkpor adagolással dolgozó kis méretű, szakaszos üzemű, kevertágyas reaktorban a rézionok kontakt-redukciós precipitációs folyamatának előrehaladását, különböző kiindulási feltételek mellett. Megállapítottam, hogy a reaktortér ultrahang-besugárzása még nagy ($\sim 0,3 \text{ mol/dm}^3$) háttérelktrolit (ZnSO_4) koncentráció esetén is hatásosan növelte a precipitációs

folyamat sebességét és mintegy felére ($\sim 0,5 \text{ mg/dm}^3$ –re) csökkentette a szennyező réz(II) maradékionok koncentrációját a vizsgált rendszerben.

6.2.4. Ónbevonat leoldásának intenzifikálása

Az ónozott bádoghulladékok feldolgozásával kapcsolatosan – egy különleges forgókorongos reaktoredényben, illetve az elektrolitikus fémkinyerés vizsgálatára alkalmas elektrolizáló cellában – vizsgáltuk a szelektív ónkinyerés lúgos közegű kémiai oxidatív leoldásán alapuló precipitációs, valamint egyazon elektrometallurgiai reaktorban megvalósítható és anódos oxidációval kapcsolt elektrolitikus oldásának és azt követő (katódos) leválasztása folyamatainak főbb technológiai jellemzőit. Megállapítottam, hogy a kémiai leoldás esetében az oldatfázisú oxigéndiffúzió a sebesség-meghatározó folyamat; s ehhez képest a laboratóriumban összeállított kísérleti elektrolizáló cellában legalább egy nagyságrenddel nagyobb termelékenységssel volt vezethető – gondosan szabályozott körülmények között – az ón elektrolitikus oldásának és katódos kiejtésének folyamata.

6.3. Elektrometallurgiai módszerek környezettechnikai célú fejlesztése

6.3.1. Tűzihorganyzói alsósalak (hulladék) újrafeldolgozása

Anioncserélő membránnal elválasztott kétterű, laboratóriumi elektrolitikus raffináló cellában végzett kísérletekkel igazoltam, hogy közel szobahőmérsékletű ($\sim 30^\circ\text{C}$), enyhén kénsavas ($\text{pH} \approx 4\text{-}5$) cink-szulfátos, tisztított és adalékoltalan elektrolitban a keménycink-hulladékból öntött anódnak a nem intermetallikus vegyületfázisokban (zömében FeZn_7 formában) kötött fémes cinktartalma, $100\text{-}150 \text{ A/m}^2$ -es katódos áramsűrűség tartományban, szelektíven oldatba vihető, miközben az intermetallikus vegyületfázist alkotó kristályok az anódról leperegve az anódiszapban összegyűjthetők. Az anódiszap feldolgozása – a cink csaknem veszteségmentes visszanyerésével – megvalósítható úgy, hogy az anódiszap kénsavas oldása és a nyert oldat megfelelő tisztítása után visszaforgatásra kerül a katódtérbe.

6.3.2. Kimerült sósavas páclevek regenerálása

Elméleti és kísérleti vizsgálatokkal igazoltam, hogy az ötvözetlen (szén)acélok pácolására használt, kimerült sósavas páclevek regenerálása megvalósítható egy olyan, anioncserélő membrán diafragmával elválasztott, kétterű elektrolizáló cellában, amelynek az anódja egy alkalmas módon kialakított hidrogénelektród, amennyiben biztosítjuk, hogy a katódtérbe adagolt, de előtte megfelelően előtisztított, használt sósavas vas-kloridos oldat pH -ját a vasleválasztás szempontjából kedvező ($\text{pH}=1$ körüli) értéken tartjuk. Az elektrolízisen alapuló sósav-regeneráló eljárás optimalizálása céljából, potenciodynamikus és galvanosztatikus polarizációs mérésekkel meghatároztuk az ioncserés módszerrel előtisztított (cinktelenített) használt sósavas és vas-kloridos oldatok azon kritikus koncentráció-tartományait (az anódtérben: $C_{\text{Fe}} \approx 140 \rightarrow 80 \text{ g/dm}^3$; a katódtérben: $C_{\text{HCl}} \approx 0,05 \rightarrow 3,3 \text{ mol/dm}^3$), amelyeket az

elektrolízis közben fenntartva, az anódtérből folyamatosan nyerhető olyan közepes töménységű sósavas oldat, amely a pácoló kádakba *in situ* visszatáplálható.

6.4. Bevonatképzés hidrometallurgiai módszerekkel

6.4.1. Kémiai redukciós nikkel-foszfor alapú, összetett bevonatok leválasztása

Vizsgáltuk a nikkel(foszfor)-alumínium diszperz bevonatok előállíthatóságát kémiai redukciós módszerrel és kidolgoztunk egy olyan újszerű kémiai redukciós nikkelező fürdőt, amelynek nagy szilárdanyag (finomszemcsés Al por) tartalma révén biztosítható volt a Ni(P)-Al összetett bevonat leválasztása közel szobahőmérsékletű, és a szuszpenzió stabilitása szempontjából is kedvező összetételű, aminoecetsavat és nátrium-hipofoszfít redukálószerrel tartalmazó fürdőből.

6.4.2. Alumínium alapú ötvözetek előkezelése kémiai nikkel-foszfor bevonatok leválasztásához

Alumínium, ill. alumínium ötvözetek felületére kémiai nikkelezéssel leválasztható és a rétegbe beépülő foszfor-tartalomtól függően amorf, ill. nanostruktúrált nikkel-foszfor rétegek funkcionális tulajdonságait (tapadás, porozitás, korrózióállóság, szerkezet) is befolyásoló felület-előkészítés többféle lehetséges módszerét részletesen vizsgálva kidolgoztam egy új felület-előkezelési eljárást, amellyel az elterjedten használt cinkátozás módszerétől eltérően, kizárható a bevonat és a szubsztrát közötti határfelületnek és a kémiai nikkelező fürdőnek a cinkkel történő elszennyeződése. Az alumíniumot, ill. alumíniumötvözet szubsztrátot előkezelő forró (~ 80 °C-os) előkezelő oldat a kémiai nikkelező fürdő komplexképző, pufferoló és redukáló komponenseit, nátrium-acetát, tejsav, és nátrium-hipofoszfít, tartalmazza.

7. A TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK JELENTŐSÉGE

A Selmecről Sopronba, majd Miskolcra költözött, évszázados múlttal rendelkező és folyamatosan megújuló Műszaki Anyagtudományi Karon folyó metallurgiai kutatások még ma is meghatározó jelentőségűek az ország nemzetgazdasága számára. A sajátos kémiai metallurgiai módszerek mélyebb tanulmányozása ugyanakkor szinte spontán nyitottak teret azoknak az interdiszciplináris kísérlet-kutatási programoknak, melyek néhány, a fentebbiekben összefoglalt eredménye elsősorban a környezetvédelmi, környezettechnikai és a fémes hulladékhasznosító ipar számára, továbbá a felülettechnikai és akár a mikroelektronikai ipar számára is továbbfejlesztésre és később bevezetésre érdemes innovatív gyártástechnikai újításokat kínál.

Ezeknek a fejlesztéseknek a keretében – a fentebbi tézispontokba foglaltakon túlmenően – számos olyan területen is végeztünk vizsgálatokat, amelyekkel bővíteni sikerült a kémiai metallurgiai módszerek alkalmazhatóságának hatókörét. Diplomatervezős hazai és külföldi vendéghallgatókkal, továbbá doktorjelölt, PhD hallgatókkal közösen – többnyire más kutatóintézeteket is bevonva – vizsgáltuk és sikeresen minősítettük például a korrózióálló acélok lyukkorrózióval szembeni ellenállóképességét, valamint kromatózással utókezelt galvánhorgany bevonatok ellenállóképességét vizes agresszív környezetben. Széleskörű oldatkémiai, korróziós és mikrobiológiai vizsgálat-sorozattal azonosítottuk a csapágygyártás során esetenként tapasztalt felületi degradációs folyamatok mibenlétét, majd a szulfidkorróziós folyamatok kialakulási mechanizmusának feltárása után javaslatot dolgoztunk ki e káros jelenség felléptének megelőzésére, illetve kiküszöbölésére. Ilyen és hasonló kutatási-fejlesztési feladatokkal ma már egyre gyakrabban keresik meg a tanszéki csoportunkat a jelentős hazai kohászati cégeken (MAL Zrt., ALCOA Zrt., DWA Hideghengermű Kft.) kívül más, nem kifejezetten kohászati profilú vállalkozások (pl. GE Hungary Zrt., Dometic Zrt., Bosch Elektronika Kft, Pikopack Zrt.). A felületi degradációs, korróziós és bevonatképzési folyamatok vizsgálata és fejlesztése a fémekből és ötvözetekből készült termékeknél ugyanis rendkívül fontos járulékos eleme e termékek számos funkcionális sajátosságának, élettartamának és esztétikai megjelenésének. Ezek gyakran kifejezetten jelentős értéknövelő hatással is bírnak, és javítják a termékek piacképességét.

Az ipari termelés működési kereteit meghatározó, s annak környezeti hatásaira is egyre tudatosabban és érzékenyebben reagáló állampolgárok és szervezeteik, hatáságaik szinte folyamatosan kikényszerítik a fémes és fémtartalmú hulladékok újrahasznosítására szakosodott, s általában kis- és közepes méretű környezettechnikai ipari vállalkozások innovatív szemléletű kutatás-fejlesztési gondolkodását. A tűzihorganyzó alsósalak és a használt sósavas pácoldatok újrahasznosítására laboratóriumi körülmények között kidolgozott eljárásaink ezért is keltették fel ennek a vállalkozói körnek (SVT-Wamsler Zrt., Feszo-Trade Kft., NAGÉV Kft., BBB-Mosoncink Kft.) az érdeklődését. Ezen a területen a tanszéki csoportunk a jövőben is tervezi - a hazai fejlesztőkkel és vállalkozásokkal közösen - további olyan együttműködések kimunkálását, melyek a kísérlet-kutatási eredményeink gyakorlati megvalósítását (pl. prototípus berendezés építését) célozzák. Az Európai Unió kutatási programjai egyikének keretében jelenleg is dolgozunk egy olyan nemzetközi (Redilp)

projektben, melynek célja az acélhulladékok újrafeldolgozásán alapuló ívkemencés acélgyártás szállópora cinktartalmának hidrometallurgiai módszerekkel történő gazdaságos visszanyerése és a lúgzási maradvány megfelelő kezelése és/vagy újrahasznosítása.

A kidolgozott, illetve továbbfejlesztett vizsgálati metodikák rendszerbe állítása és a felülettechnikai laboratórium kialakítása által egyre hatékonyabban működő tudományos kutatási-fejlesztési hálózat továbbfejlesztésén is dolgozunk. A kooperációs partnerek között vannak hazai (pl. ELTE, Bay ATI, HUNKOR, MTA AKK, MTA MFA) és külföldi (pl. TU Helsinki, TU Freiberg, University of Leeds) intézmények, melyek bevonásával magasabb színvonalon vagyunk képesek támogatni a kémiai metallurgia és a felülettechnikai módszerek és kutatások iránt komolyabban érdeklődő anyag- és kohómérnök hallgatóinknak és PhD továbbképzőseinket is. A karon folyó kohómérnök-, továbbá az országban elsőként megindított anyagmérnök-és fizikusmérnök képzéseink mindegyike és a Kerpely Antal Doktori Iskolánk által gondozott szakterületek jó része is kapcsolódik felülettechnikai tudományokhoz, tehát ennek a területnek a fejlesztése és eddigi tudományos eredményei az egyetemi oktatásban is hasznosulnak. A felnőttképzés területén meghirdetett ESZA program keretében, CD-ROM formában, olyan oktatási anyagok (*„Korszerű fémipari felületkezelési és hulladékgazdálkodási módszerek”* címmel) kimunkálása is megtörtént, melynek hasznosítására az Észak-kelet magyarországi régión kívüli érdeklődésre is számítani lehet. Két éve pedig az egyetemi graduális képzésünk egyik hasonló jellegű újítása volt a *„Hő- és felületkezelő”* szakirány indítása, melyhez nemcsak a karon belül, de azon kívüli szakmai-tudományos körök/iskolák bevonása is társult.

8. IRODALOMJEGYZÉK

1. Török Tamás István: *Ternér sósavas fém-klorid oldatok oldatkémiai sajátosságai és kapcsolatuk a kloridos hidrometallurgiával*, Kandidátusi értekezés, Miskolc, 1989.
2. Dobos D.: *Elektrokémiai táblázatok*, 2. átdolg.kiad., Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979.
3. *Korszerű fémipari felületkezelési és hulladékgazdálkodási módszerek*, Főszerk.: Dr. Török Tamás, Miskolci Egyetem Továbbképző Központ, Miskolc, CD-ROM (762 oldal), Phare HU-0008-02-01-0062, Miskolc, 2004.
4. C. Wagner, W. Traud, Z. Elektrochem., 44 (1938) : 391
5. Török T.: *Felületkezelés és -módosítás: Laboratóriumi gyakorlatok V.*, kézirat, ME Fémkohászattani Tanszék, 1998.
6. KGMI 22.710-76 (műszaki irányelvek): *Polarizációs görbék alkalmazása fémek várható korróziós károsodásának megítélésére, Elméleti alapok, fogalmak, vizsgálatok* KGMI, Budapest, 1977. p20.
Dr. Rauscher Ádám: *A korrózió és a korrózió elleni védelem*, JATEPress, 1996.
7. V.G. Levich: *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
8. *Process Metallurgy 3: Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition*, Ed.: I.H. Warren, Elsevier, Amsterdam, 1984. p.176.
9. Solymár Károly: *A timföldgyártás belső technológiai és minőségi összefüggései, a termék minőségének irányíthatósága*. Előadás, ME, Fémkohászattani Tanszék, 1997
ALETTA Alumíniumipari tankönyv, 1. fejezet, CD-ROM, Phare HU-94-05, 1998.
10. V. Tathavadkar, A. Jha, T. Fülöp, T.I. Török, Á. Rédey: *A Comparison of the Mineralogical Characteristics and Alkali Roasting Behaviour of Red Mud of Different Origins* REWAS 2004 (Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology), Madrid, 26-29 Sept., 2004, Edited by I. Gaballah, B. Mishra, R. Solozabal, and M. Tanaka, TMS Publ., Warrendale, 2004. Proceedings, Vol. I. pp.401-410.
11. Erdely-Grúz T.: *Transzportfolyamatok vizes oldatokban*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971.
12. T.I.Török, J.A.Rard, D.G.Miller: *Viscosities, Electrolytic Conductivities, and Volumetric Properties of HCl-MCl_x-H₂O as a Function of Temperature up to High Molal Ionic Strengths*, Fluid Phase Equilibria, 88, (1993) pp. 263-275.
13. R. Moreira, F. Chenlo, G.R. Correia: *Kinematic viscosity of ternary aqueous solutions of ethanol and sucrose*, International Journal of Food Properties 2006 (manuscript in print)
14. Y.C. Wu: *Young's mixing rule and its significance*. J. Phys. Chem., 74, (1970) pp.3781-3786.
15. T.I. Török: *Basic hydrometallurgical properties of aqueous solutions of MnCl₂ with HCl: solubilities, volumetric data and viscosities*, Acta Metallurgica Slovaca 2, 1996, 1, pp.53-60.
16. M.M. Mitkovic and R.I. Ristic: *Growth rate dispersion of small MnCl₂ · 4H₂O crystals I. Growth without a magnetic field*, J. of Crystal Growth, 112, (1991), pp.160-170.
17. Magyarországon példa volt erre az ALUTERV-FKI által koordinált és a Nátrium-aluminát oldatok szerkezetének és bomlás-mechanizmusának kutatását célzó projekt (1976-1986).
18. Lengyel A., Horváth Z., Berecz E., Zámbó J., Török T.: *Aluminátoldatok szerkezete és a kikeverés mechanizmusa* (előadás, ill. kézirat tanulóanyag) A Magyar Korróziós Szövetség Tud. Ülése, Bp., 1995. jan.6.
19. D. Ilievski, E.T. White: *Methods for Estimating the Kinetics of Precipitation Systems*, Emerging Separation Technologies for Metals II, Edited by R.G. Bautista,

The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, USA, 1996. pp.299-314.

20. L. Burkhart, J. Voigt: *Aqueous Precipitation in Hydrometallurgy*, Hydro-metallurgical Reactor Design and Kinetics, Eds.: R.G. Bautista, R.J. Wesely, G.W. Warren, TMS Publ., 1986, Warrendale, Pennsylvania, USA, pp.441-456.

21. J. A. Voigt: *Aqueous Precipitation Balance Modeling and Control in Multi-Cation Systems*, Emerging Separation Technologies for Metals II, Edited by R.G. Bautista, TMS, Warrendale, Pennsylvania, USA, 1996. pp.279-298.

22. A.D.Randolph, M.A.Larson: *Theory of Particulate Processes*, 2nd Ed., Academic Press, New York, NY, 1988.

23. E. Matijevic in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, L. Hench and D. Ulrich, eds., 1984, Wiley, New York

24. T.I.Török, Lj.Bokányi: *Aqueous Processing and Electrophoretic Deposition of Powders for Coating* PECO HITEST (High Technology Surface Treatments for Enhanced Cutting Properties and Wear Resistance of Powder Metallurgy Materials) Scientific Meeting, Cracow, 3-7 April, 1995. Network Proceeding, pp. 32-47.

25. T. Török: *Recent research activities of non-ferrous metallurgy at University of Miskolc*, BHM 151 (1) (2006) pp.33-36.

26. T.Török, T. Kékesi, T. Ferenczi, A. Lengyel Z. Fecske and K. Héberger: *A Bayer-eljárás egyes folyamatainak és termékeinek a korszerűsítése*, A MeAKKK Első Tudományos Szemináriuma, Miskolc, 2003. június 11. Mechanika, Anyagtudomány, Publications of the University of Miskolc, special issue, 1 (2003) 57-69

27. *Recycling of EAF Dusts by an Integrated Leach-Grinding Process (REDILP)*, EU FP6 CRAFT-Project COOP-CT-2004-508714, (2004-2006).

28. Andersson, S.O.S.; Meixner, M.J.: *Ammoniakalischer MAR-Prozess – Wiedergewinnung von Kupfer, Nickel und Zink aus ammoniakalisch gelaugten Neutralisationsrückständen*, Aufbereitungs-Technik, Nr.5 (1979), pp.264-268.

29. Kazinczy B., Kótai L., Gács I., Szentmihályi K., Sándor Z., Holly S.: *Study on Ammoniacal Leaching of Zinc from Sludges Containing Iron and Zinc Hydroxides*, Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprém, 28 (2000) pp.207-210.

30. Silva J.E., Soares D., Paiva A.P., Labrincha J.A., Castro F.: *Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media*, Journal of Hazardous Materials B121 (2005), pp.195-202.

31. Wendt W.J.: *Ammonia; Ammonium Carbonate Leaching of Low Grade Zinc Ores*, Engineering and Mining Journal 154(9), (1953) pp.84-90.

32. Dreisinger D.B., Peters E., Morgan G.: *The hydrometallurgical treatment of carbon steel electric arc furnace dusts by the UBC-Chaparral process*, Hydrometallurgy, 25 (1990), pp.137-152.

33. Varga T.: *Experimental investigation of Zn precipitation unit in REDILP process (A Zn-precipitációs lépcső kísérleti vizsgálata a REDILP eljáráshoz kapcsolódóan)*, Diplomamunka, Miskolci Egyetem, 2006.

34. HSC Chemistry 5.0, A. Roine, Outokumpu Research Oy, (2002)

35. A.D. Mikhnev, G.L. Pashkov, S.V. Drozdov: *Solubility of zinc in ammoniacal ammonium carbonate solutions*, Tsvetnye Metally, 35(6), (1994) pp.28-29.

36. Á. Enyedi, T.I. Török: *Reclamation of transition metals from industrial effluents*. microCAD '97 Nemzetközi Számítástechnikai Tud. Konf., Miskolc, 1997. febr.26-27. Publ. Univ.of Miskolc, Sect.B: Metallurgy pp.99-102.

37. Hartinger, L.: *Handbook of Effluent Treatment and Recycling for the Finishing Industry*, 2nd ed., ASM Int. and Finishing Publ. Ltd, Trowbridge, UK (1994) p.158.

38. J. Škvarla, M. Ďurove, T.I. Török, J. Lakatos, L. Bokányi: *Adsorption of heavy metals on magnesia* 9th International Mining Conference, Slovakia, September 2-5, 1997. Section 4: Ecotechnology and Mineralurgy, pp.75-79.
39. T.I. Török, J. Lakatos, Lj. Bokányi, J. Škvarla: *Metal Hydroxide Precipitation An Old Separation Technique With New Vistas* Book of Proceedings of The Third Recycling Conference of Metals, ASM International European Council, Barcelona, Spain, 11-13 June, 1997. pp.595-603.
40. T.I. Török, J. Lakatos, J. Škvarla, M. Ďurove, Lj. Bokányi: *Heavy Metal Removal from Aquatic Solutions with MgO. `Quo Vadis Hydrometallurgy? II.`* Int. Conference, 20-23 May, 1998, Kosice-Herlany, Acta Metallurgica Slovaca, 4, Special Issue 1/1998. pp. 224-230.
41. Török T.: *A hidrometallurgia legújabb precipitációs módszerei oldatkémiai alapjainak és intenzifikálásuk lehetőségeinek kutatása*, OTKA zárójelentés (T 016915), Miskolci Egyetem, Fémkohászattani Tanszék, Miskolc, 1998.
42. T.I. Török, R. Oláh, M. Mészáros, I. Szilassy and K. Vadasdi: *Potentials of Electrochemical Processes in Reducing Metal Content of Process Streams and Effluents*. Proceedings of the 47th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, P5f -13, September 1-6. 1996, Veszprém-Balatonfüred
43. 2nd Int. Symp. on Metallurgical Processes for the Year 2000 and Beyond. Sept. 21-23, 1994, San Diego, CA, Conference Proceedings, TMS
44. Dutrizac J.E., Chen T.T.: *The role of hydrometallurgy in the recycling of zinc, copper and lead*, Acta Metallurgica Slovaca, 1/1998, pp.5-28.
45. *Residues and Effluents Processing and Environmental Considerations*. Proceedings of the Int. Symp., San Diego, 1-5 March, 1992. TMS, Warrendale, 1991
46. *Treating Waste Waters. Hazardous waste is made less harmful through varied and complex treatment methods*, P. N. Cheremisinoff, Pollution Engineering, Sept., 1990. pp.60-65.
47. *Emerging Separation Technologies for Metals II*, Proceedings of a symp. sponsored by EF and NSF, 16-21 June, 1996. Kona, Hawaii, TMS Warrendale, 1996
48. *Separation Processes: Heavy Metals, Ions and Minerals*, Proceedings of a symp. sponsored by EPD/LMD, 12-16 Febr., 1995. Las Vegas, TMS Warrendale, 1994
49. *Recycling of Metals and Engineered Materials /Conference Review/*, R.D. Peterson and L.G. Twidwell, JOM, 1996 March, pp. 43-44.
- 50a. *Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes*, Proceedings of an int. symp., Febr. 27-March 3, 1994. San Francisco, TMS Publ. 1993
- 50b. *Second Int. Symp. on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes*, Ed.: V. Ramachandran, C.C. Nesbitt, TMS Publ., Warrendale, USA (1996)
51. P. Fornari, C. Abbruzzese: *Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions*, Hydrometallurgy 52, (1999), pp. 209-222.
52. L.J. Lutz, S.A. Parker, J.L. Holman, J.B. Stephenson: *Process to recycle contaminated superalloy scrap*, Second Int. Symp. Recycling of Metals and Engineered Materials, TMS, 1990, pp. 159-169.
53. P. Aguirre, I. Gaballah, B. Fenouillet, S. Ivanaj, G. Lacoste, R. Solozabal: *Recovery of Zinc, Copper and Nickel from Industrial Effluents Generated by the Electroplating Units Using the "3PE" Technology*, Separation Processes: Heavy Metals, Ions and Minerals, Ed. by M. Misra, TMS, 1994, pp. 257-268.
54. C. Flores, T.J. O'Keefe: *Gold Recovery from Organic Solvents Using Galvanic Stripping*, Separation Processes: Heavy Metals, Ions and Minerals, Ed. by M. Misra, TMS, 1994, pp. 187-203.

55. L.M. Chia, T.J. O'Keefe: *Stripping Lead from D2EHPA by Direct Displacement Reactions*, Treatment and Minimization of Heavy Metal-containing Wastes, Ed.: J.P. Hager, B. Mishra, C.F. Davidson, J.L. Litz, TMS, 1995, pp.29-42.
56. J. Li, T.-K. Zhong, M.E. Wadsworth: *Application of mixed potential theory in hydrometallurgy*, Hydrometallurgy, 29, 1992, pp. 47-60.
57. R.D. Agrawal: *Cementation - a critical review*, J. Mines, Metals & Fuels, March 1988, pp. 138-144.
58. G.P. Power, J.M. Ritchie: *A Contribution to the Theory of Cementation (Metal Displacement) Reactions*, Aust. J. Chem., 29, 1976, pp. 699-709.
59. G. Puvvada, T. Tran: *The cementation of Ag(I) ions from sodium chloride solutions onto a rotating copper disc*, Hydrometallurgy 37, 1995, pp. 193-206.
60. T. Angelidis, K. Fytianos, G. Vasilikiotis: *Lead Recovery from Aqueous Solutions and Wastewater by Cementation Utilizing an Iron Rotating Disc*, Resources, Conservation and Recycling 2, 1989, pp. 131-138.
61. P. Ozil, J.C. Delachaume, A. Berkani: *Etablissement d'une corrélation de transfert de matière pour la cementation en reacteur agité*, Proceedings 4^{ème} Congress Francais de Genie Des Procedes, Grenoble, September 1993, p.1993.
62. A.A. Wragg, F.N. Bravo de Nahui: *Copper Recovery from Aqueous Waste Streams Using Packed and Fluidised Bed Cementation; Influence of Process Parameters*, Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 1992, No. 127, pp. 141-152.
63. A.M. Polcaro, S. Palmas, S. Dernini: *Kinetics of Cobalt Cementation on Zinc Powder*, Ind. Eng. Chem. Res., 34 (9), 1995, pp.3090-3095.
64. Lj. Bokányi and T.I. Török: *Surface Properties of Finely Dispersed Metals in Aqueous Media Derived from ζ -potential Measurements*. Proceedings of "MinChem '95" The Fifth Symposium on Mining Chemistry, Istanbul, The Turkey, 7-10. November, 1995, pp. 57-66.
65. Buró B., Taszner Z., Török T.: *Experimental results tackling the tramp element problem in steelmaking*, Waste-Secondary Raw Materials III 3rd. Int.Conf., June 20-22, 2006. Strbske Pleso, Slovakia, Acta Metallurgica Slovaca, 1/2006, Special Issue, 12, pp.51-59.
66. Sokic M., Ilic I., Vuckovic N., Markovic B.: *Processing for primary pretreatment and processing of waste tin plates and metallic packages*, Waste-Secondary Raw Materials III 3rd. Int.Conf., June 20-22, 2006. Strbske Pleso, Slovakia, Acta Metallurgica Slovaca, 1/2006, Special Issue, 12, pp.354-361.
67. Kékesi T., Török T. I., Kabelik G.: *Bádoghulladék kémiai és elektrokémiai óntalanítása*. BKL Kohászat, 132 (4), 1999. pp.155-161.
68. L.S.Y. Lee, F. Lawson: *The leaching rate of tin metal in oxygenated sodium hydroxide solutions*. Hydrometallurgy, 23, 1989, pp.23-35.
69. T. Kékesi, T. I. Török, G. Kabelik: *Extraction of tin from scrap by chemical and electrochemical methods in alkaline media*. Hydrometallurgy, 55, (2000) pp.213-222.
70. J.K.S. Tee, D.J. Fray: *Removing Impurities from Steel Scrap Using Air and Chlorine Mixtures*. JOM, 51(8), 1999. pp.24-27.
71. M.E. Schlesinger: *A Sampling of Highlights from EPD Congress 1998*. JOM, 50(4), 1998. p36.
72. Becze L.: *Acélgyártó ívkemence szállóporának újrahasznosítása, illetve cink tartalmának kinyerése*. Diplomaterv dolgozat, ME Fémkohászattani Tanszék, 1999.
Becze L.: *Cink hidrometallurgiai kinyerése acélgyártó ívkemence szállóporából* Doktoranduszok Fóruma, ME 1999. november 4-5.

73. T. I. Török: *Hydrometallurgical winning of zinc from EAF (Electric Arc Furnace) dust*. Scientific Meeting, Materials Processing Department, NIRE (National Institute for Resources and Environment), Tsukuba, Japan, 12 July, 1999.
74. T. Ferenczi, Á. Enyedi, L. Becze, T.I. Török, J. Rozinyák: *Recycling possibilities of zinc containing electric arc furnace dust*, Acta Metallurgica Slovaca, 7, 2001, (21-26)
75. N. Zsadányi, T.Kékesi, T. Ferenczi, L. Becze, T. Török: Alternative processing routes to treat zinc-containing EAF dusts, microCAD Int. Sci. Conference 6-7 March, 2003. Miskolci Egyetem, Proc. Section C: Metallurgy pp.65-72.
76. O. Perrales-Perez, K. Tohji, Y. Umetsu: *Theory and practice of the removal of heavy-metal ions by their precipitation as ferrite-type compounds from aqueous solution at ambient temperature*, Metallurgical Review of MMIJ 17(2) 2001 pp.137-179.
77. I. Mohai, J. Szépvölgyi, I. Bertóti, M. Mohai, J. Gubicza, T. Ungár: *Thermal plasma synthesis of zinc ferrite nanopowders*, Solid State Ionics 141-142 (2001) pp.163-168.
78. F. Elgersma: *Integrated Hydrometallurgical Jarosite Treatment*, PhD Thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 1992. p.288.
79. D.K. Xia, C.A. Pickles: *Technical note: Kinetics of zinc ferrite leaching in caustic media in the deceleratory period*, Minerals Engineering, 12(6), 1999. pp. 693-700.
80. N. Leclerc; E. Meux, J.-M. Lecuire: *Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrite*; Hydrometallurgy, 70(1-3), 2003. pp.175-183.
81. V. Hencl, P. Mucha, P. Orlikova, D. Leskova: *Utilization of ferrites for water treatment*, Wat. Res., 29 (1995) pp.383-385.
82. R.K. Mehta, K. Yang, M. Misra: *Mixed waste ferrite as a novel sorbent for carbon dioxide derived from flue gases*, J. Mater. Sci., 31(7). 1996. pp.1873-1877.
83. M.C. Silva, D.C. Espinosa, J.A.S. Tenório, C.P. Bergmann, A.M. Bernardes: *Characterisation of EAF dusts aiming its incorporation in ceramic materials*, REWAS '04, Madrid, Conference Proceedings, Vol.III. pp.2762-2768.
84. Y.M. Abu Ayana, S.M. El-Sawy, S.H. Salah: *Zinc-ferrite pigments for corrosion protection*, Anti-Corrosion Methods and Materials 44(69, (1997) pp.381-388.
85. St. Rent, N. Sasaran: *Processing of recyclable zinc bearing metallurgical wastes*, International Conference on the Recycling and Treatment of Metal Secondary Raw Materials, Podbanské, Slovakia, 8-10 May, 1996. Proceedings, pp.107-112.
86. Jandová J., Dvůrák P., Vu H.: *Recycling of hot dip galvanizing ash*, Proc. of the International Symposium on Lead and Zinc Processing, Kyoto, Japan, October 17-19, 2005. pp.1289-1297.
87. L. Becze, T.I. Török: *Electrorefining of zinc from zinc bottom dross in anion-exchange membrane cell*, Acta Metallurgica Slovaca, 4, Special Issue 4/2001, pp.29-36.
88. J.Y. Choi, D.S. Kim: *Production of ultrahigh purity copper using waste copper nitrate solution*, Journal of Hazardous Materials B99 (2003) pp.147-158.
89. Dr. Horváth Zoltán: *A cink kohászata*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1961. pp.325-341.
90. Pásztor G., Szepessy A., Kékesi T.: *Színésfémek metallurgiája*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1990. pp.410-418.

91. Becze Levente, dr. Török Tamás István, dr. Kékesi Tamás, Török Péter, Ferenczi Tibor: *Eljárás cink visszanyerésére elektrolitós raffinálással tűzi horganyzáskor keletkező keményhorganyból és felső salakból*. 2001. november 19., P 01 05008 (szabadalmi bejelentés)
92. L. Becze, T. I. Török: *Novel electrolytic method for treating zinc bottom dross*. ERZMETALL, 11/2002, pp. 606-611.
93. L. Becze, T.I. Török: *A new process for treatment of zinc bottom dross*, Hydrometallurgy 2006 (submitted for publication)
94. L. Becze, Tamás I. Török: *A novel application of electrefining in a membrane cell to reclaim zinc from the bottom dross of hot dip galvanization*. 2003 TMS Annual Meeting & Exhibition, Yazawa International Symposium on Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies, Volume 3: Aqueous and Electrochemical Processing, March 2-6, 2003, San Diego, California, USA, pp. 387-395.
95. Török T., Becze L. *Vas-cink ötvözetfázisok (intermetallikus vegyületek) a tűzhorganyzott acélszerkezetek felületén*. Tűzhorganyzás, II. évf. 3. szám, 2003. szept. pp.4-7.
96. *Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry*, IPPC Reference Document, European Commission, December, 2001.
97. *Vasfém feldolgozás. Integrált Szennyezés-megelőzés és Csökkentés (IPPC)*. Referencia dokumentum az elérhető legjobb technikákról – tömörítvény a hazai sajátosságok figyelembe vételével, Szerk.: Dr.Parti M., Babcsányi I., KvM, Budapest, 2003.
98. *Free Acid Reclamation*, D.5.9. fejezet, *Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry*, IPPC Reference Document, European Commission, December, 2001. pp. 437-440.
99. G. Csicsovszki, T.Kékesi, T.I. Török: *Ion-exchange membrane techniques for the regeneration of industrial process solutions*, Acta Metallurgica Slovaca, 2/2004. pp.51-59.
100. G. Csicsovszki, T.Kékesi, T.I. Török: *Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning*, Hydrometallurgy, 77(1-2), (2005) pp.19-28.
101. G. Csicsovszki, T.Kékesi, T.I. Török: *A clean method applying anion-exchange separation and membrane electrolysis to regenerate Fe-Zn-HCl spent pickling liquors*, EPD Congress 2006, Proceedings of TMS 2006 Annual Meeting, San Antonio, USA, pp.427-436.
102. J. Kerti: *Prototropic ion exchange in electrochemical processes*, Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprém, 15 (1987), pp.435-452.
103. Dr. Patrich Altmeier: *Szóbeli közlés, konzultáció*. PCA-Polymerchemie Altmeier GmbH und PCCell GmbH – www.pca-gmbh.com – Heusweiler, Deutschland
104. Alexander Ploss: *Szóbeli közlés, konzultáció*. De Nora Deutschland GmbH (E-TEK Division) – www.denora.de & www.etek-inc.com - Rodenbach/Germany.
105. Csicsovszki G.: *Anioncserével kombinált membrános elektrolízisen alapuló eljárás kimerült sósavas tűzhorganyzó páclevek regenerálására*, PhD értekezés, Miskolci Egyetem, 2006.
106. R.J. Allen, P.C. Foler, R.J. Vora, R.T. Bombard, M. DeMerinis: *Full-scale hydrogen anodes for immersed-tank electrowinning*, JOM 1993 March, pp.49-53.
107. Kerner Zsolt, Pajkossy Tamás: *EMP IEMEAS 1.06 és XYMEAS 1.0 szoftverek*., Budapest, 2000. szeptember, MTA KFKI
108. Török T., Berecz E., L. Varsányi Magda: *Néhány korrózióálló acél lyukkorróziós stabilitásának elektrokémiai vizsgálata*. Korróziós figyelő, 28 (4), 1988. pp.111-117.

109. Nyári Z.: *Felületkezelés elektrokémiai horganyzással*, Diplomaterv dolgozat, ME Fémkohászattani Tanszék, 1997.
110. *Use of Microorganisms in Hydrometallurgy*, Proceedings of the Int. Conference, Pécs, 4-6 December, 1980. Ed.: B. Czeglédi, HAS Local Committee of Pécs, Pécsi Szikra Nyomda
111. *Microbial Aspects of Metallurgy*, Editor: J.D.A. Miller, MTP (Medical and Technical Publ. Co. Ltd.) Aylesbury, 1971
112. A.H.L. Chamberlain, B.J. Garner: *The influence of iron content on the biofouling resistance of 90/10 copper-nickel alloys*, Biofouling, 1 (1), 1988, pp.79-96.
113. Kálmán E., Lukovits I.: *Újabb eredmények ipari hűtővízkörök vegyszeres kezelésében*, Magyar kémikusok lapja, 54 (3), 1999. pp.136-141.
114. Gyulánszki, M.K., Horváth I., Berecz E., Bedő Zs., Török T.I.: *Szulfidkorróziós jelenségek a csapágygyártásban*, Korróziós figyelő, 31 (2), 1991, pp.45-47.
115. *Csapágygyűrűk megmunkálásánál esetenként jelentkező fekete foltosodás (korrózió) kialakulása okainak és elkerülése lehetőségeinek vizsgálata c. kutatási-fejlesztési munka zárójelentése*, ME, Fizikai Kémiai Tanszék, 1991.
116. T.I.Török, E.Berecz, I.Horváth, Zs.Bedő, M.K.Gyulánszky: *Microbial Corrosion in Metalworking Fluids Caused by Anaerobic Bacteria*. Proceedings of EUROCORR '91, Vol. II. pp. 652-656. (1991) Bp., 21-25. Oct. 1991. Editors: I. Karl and M. Bod
117. Török T.: *Felületkezelés és -módosítás: Laboratóriumi gyakorlatok III-IV.*, kézirát, ME Fémkohászattani Tanszék, 1998.
118. S.H. Pawar, M.M. Tonape, V.N. Shinde: *Pulse electrodeposition of Y-Ba-Cu alloyed films from an aqueous bath*. Mater. Chem. Phys., 35 (1993), 86-91.
119. T. Hirato, J. Nakatani, Y. Awakura: *Electrodeposition of CdTe from ammonia-alkaline solutions*. J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 48 (1997), 190-194.
120. T.I. Török, M. Lakatos Varsányi, O. Szabó, D. Hanzel: *Thermodynamical Modelling and Characterization of Vacuum Metallurgical (CVD,PVD) Deposition Processes* (Vákuumkohászati felületi rétegtképző folyamatok (CVD;PVD) termodinamikai modellezése és jellemzése), GÉP, 49 (4-5), 1998. pp 6-8. (Előadásként is elhangzott: microCAD '98 Int.Computer Science Conference, Miskolc, February 25-26, 1998. Publ. Univ.of Miskolc, Section B: Metallurgy, pp. 31-35.)
121. Török T.I.: *Vizes közegű felülettechnológiai eljárások alkalmazása*. BKL Kohászat, 132 (6-7) 1999. pp.255-258.
122. A.C. Hart, S.A. Watson: *Solving difficult manufacturing problems by metal electroforming*. Seminar on Nickel Electroplating. 4 June, 1997, KU.Leuven-Dept. MTM
123. S. Isserow: *Metal Powders by Chemical Processes*. Reviews in Particulate Materials, Vol. 3, 1995 pp. 3-34.
124. Y. Mori: *Preparation of Gold Nanoparticles in Water-Soluble Polymer Solution*, Dep. Chem. Eng. and Materials Science, Doshisha Univ., Japan (kézirát, 1999)
125. G. Pouskoupleli, T.A. Wheat, D.H.H. Quon, A. Ahmad: *Advanced Ceramics Derived by Hydrometallurgical Processes*. Chapter 13 in "Advanced Materials - Application of Mineral and Metallurgical Processing Principles", Society of Mining Engineering of AIME, Littleton, USA, 1989. pp.117-127.
126. Z. Dao-yuan, W. Da-zhi, W. Gen-miao, W. Yong-hua, W. Zhang: *Investigation of nanocrystalline SnO₂*. Materials Science and Eng., B8, 1991 pp.189-192.

127. B. Yarar, J.H. Ahn, J. Trefny: *Chemical Modification of Dielectric Films For Superconductor Applications*. Proceedings of the 4th Symp. on Chemically Modified Surfaces, Chadds Ford, DA, July 31-Aug.2, 1991 Elsevier, 1992, pp.337-348.
128. Y. Nishisu, M. Kobayashi: *Preparation of fine particles containing rare earths*. First Int. Conf. on Processing Materials for Properties, Ed.: M. Henein, T.Oki, The Minerals, Metals and Materials Society, 1993 pp. 549-552.
129. A. Kuhn: *Multiscale tailored electrode surfaces: from biocatalytic to photovoltaic applications*, előadás az MTA Anyagtudományi és Szilikátkémiai mb. ülésén, 2006. július 19., Budapest, MTA KKKI
130. W.A. Franks: *Towards monolithic CMOS cell-based biosensors*, PhD DISS.ETH No.15990, Physical Electronics Laboratory, Zurich, Switzerland, 2005.
131. Lj. Bokányi and T.I. Török: *Separation of fine metallic particles using their Surface Properties*. Gosp. Surow. Miner., 11(4), 447-455 (1995)
132. Török T.- Ferenczi T.: *Fémátrixu kompozit bevonatok előállítása elektrokémiai módszerekkel*. microCAD `96 Nemzetközi Számítástechnikai Tudományos konferencia, Miskolc, 1996. február 29. Konf. Kiadvány, Publ. Univ.of Miskolc, Series B, Metallurgy, pp.7-12.
133. D.E. Clark, W.J. Dalzell, D.C. Folz: *Electrophoretic Alumina Sol-Gel Coatings on Metallic Substrates*. Ceram. Eng. Sci. Proc., 9[9-10], 1988, pp. 1111-1118.
134. A. Vaskelis: *Electroless plating*. Coating Technology Handbook, Ed.: D. Satas, Marcel Dekker Inc., New York, 1991, pp.187-200.
135. Török T., Tomolya K., Kovács Á., Kavecz M., Gácsi Z.: *Forrasztott kötással szerelt mikroelektronikai alkatrészek vizsgálata*, A Tudásintenzív Mechatronikai és Logisztikai Rendszerek Regionális Egyetemi Tudásközpont „Innováció és tudás” c. konf. kiadványa., MLR-RET, Miskolc, 2005. nov.24., pp.55-62.
136. T.I. Török, Z. Fecske: *Deposition of nickel base composite coatings from aqueous suspensions*. microCAD `99 Int.Comp.Sci. Conf., Miskolc, February 24-25, 1999. C: Anyagtudomány és Technológia (Section C: Materials Science and Technology), ME Innovációs és Technológia Transzfer Centruma, Miskolc, pp. 153-160.
137. Z. Fecske, M.L. Varsányi, T.I. Török: *Formation and Electrochemical Monitoring of Chemically Deposited Nickel-Phosphorous-Disperse Aluminium Layers*. EMCR`2000 (7th Int. Symp. on Electrochemical Methods in Corrosion Research (EFC Event No. 241), May 28-31, 2000. Budapest (Paper No. 169)
138. *Electroless Nickel Plating*. Revised by D.W. Baudrand, in ASM Handbook, Vol.5., Surface Engineering, ASM Int., Materials Park, OH, 1994. pp.290-310.
139. N.T. Kundrjavcev: *Elektroliticheskie pokrytiya metallami*, Izd.Khimiya, Moszkva, p.292. (1979)
140. T.I. Török, L. Bokányi: *Aqueous Chemical Precipitation and Characterisation of Nickel-Aluminium Composite Coatings*. 14th International Corrosion Congress, 26 September- 1 October, 1999. Proceedings on CD-ROM (p12), Document Transformation Technologies, Irene, South Africa
141. A. Duckham: *Nanofoil bonding*, Advanced Materials & Processes, June2006. pp.37-38.
142. G. Hradil: *Thermally Conductive Coatings for Aluminum Hardware* Metal Finishing, 97 (12), 1999. pp. 12-20.
143. G. Qi, L.G.J. Fokkink, K. H. Chew: *Zincating morphology of aluminum pad: its influence on quality of electroless nickel bumping* Thin Solid Films 406 (2002), pp. 219-223.
144. D. Takács, L. Sziráki, T.I. Török: *Analysis of Bath Operation of Electroless Ni-P Deposition on AlMg2 Alloy with Polarisation Measurements* (6 oldal) microCAD Int. Conf., Section D: Metallurgy Miskolc, 2005. márc.05.

145. Takács D., Sziráki L., Török T.: *A kémiai nikkelréteg alkalmazása korrózióvédő bevonatként alumíniumötvözetben*, Korróziós figyelő, 2005. 45 (3), 77-82.
146. W.J. Cheong, B.L. Luan, D.W. Shoesmith: *The effects of stabilizers on the bath stability of electroless NiB deposition and the deposit* Applied Surface Science,
147. M.E. Touhami, E. Chassaing, M. Cherkaoui: *Modelisation of Ni-P electroless deposition in ammoniacal solutions* Electrochimica Acta 48 (2003) pp.3651-3658.
148. A. Malecki, A. Micek-Ilnicka: *Electroless nickel plating from acid bath* Surface and Coatings Technology 123 (2000) pp.72-77.
149. G. Salvago, P. Cavallotti, Plating 59 (7) (1972) 665. [az 5.(4.2) hivatkozás alapján]
150. D. Takács, L. Sziráki, T.I. Török, J. Sólyom, Z. Gácsi, K. Gál-Solymos: *Effects of pre-treatments on the corrosion properties of electroless Ni-P layers deposited on AlMg2 alloy*, Surface and Coatings Technology, 2006 (közlésre elfogadva)
151. K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood: *GDOES depth profiling analysis of amorphous Ni-P-plated aluminium hard disks*, Surface and Interface Analysis, 29 (2000) pp.151-154.
152. T. Asam, *A kémiai nikkelezett minták profilanalízise GDOES módszerrel*, 2005.09.19. TAZ GmbH, Eurasburg, Németország,
153. T.I. Török, L. Sziráki, D. Takács: *Analysis of nickel phosphorus coatings developed after different pre-treatments on an aluminium alloy substrate*, EUROCORR 2005, 4-8 September, Lisbon-Portugal, Conf. Proceedings in CD-ROM (10 pages)
154. Takács D., Sziráki L., Török T.: *A kémiai nikkelréteg alkalmazása korrózióvédő bevonatként alumíniumötvözetben*, Korróziós figyelő, 45(3), 2005, pp.77-82.
155. Sólyom J.: *A kémiai nikkelezett minták röntgendiffrakciós vizsgálata D8 Advance (Bruker AXS) berendezéssel*, 2005. december 2., Fémtani és Képlékenyalakítástani Tanszék, Miskolci Egyetem
156. Veres L.: *Alumínium felületnemesítése kémiai (vegyi) nikkelezéssel*, Diplomamunka, Fémtani és Képlékenyalakítástani Tanszék, Metallurgiai és Öntészeti Tanszék, Miskolci Egyetem, 2006.

9. A témakörben írott fontosabb tanulmányok (a kandidátusi fokozat megszerzése után)

1. Miklósné Gy.K.- Horváth I.- Bedô Zs.- Török T.- Berecz E.: *Szulfidkorróziós jelenségek a csapágygyártásban*. (Előadásként is elhangzott a 'Korrózióvédelem' '90 Debrecen, 1990. nov. 8-9., tudományos ülésen) *Korróziós Figyelő*, 31, (2), 45-47. (1991).
2. T.I.Török, D.G. Miller, J.A. Rard: *Viscosities, Electrolytic Conductances, and Volumetric Properties of Systems $MCl_x-HCl-H_2O$ at High Molal Ionic Strengths*, Abstracts of the 11th Symposium on Thermophysical Properties, 23-27 June, 1991., Boulder, CO, USA.
3. T.I.Török, E.Berecz, I.Horváth, Zs.Bedő, M.K.Gyulánszky: *Microbial Corrosion in Metalworking Fluids Caused by Anaerobic Bacteria* . Proceedings of EUROCORR '91, Vol. II. pp. 652-656. (1991) Bp., 21-25. Oct. 1991.Editors: I. Karl and M. Bod
4. T.I.Török, J.A.Rard, D.G.Miller: *Viscosities, Electrolytic Conductivities, and Volumetric Properties of $HCl-MCl_x-H_2O$ as a Function of Temperature up to High Molal Ionic Strengths*. Fluid Phase Equilibria, 88, 263-275. (1993)
5. Török T.: *A legújabb felületbevonó módszerekről*. GÉP, 45(6), 9-15 (1993)
6. Lj.Bokányi, T.I.Török : *Metals Recycling From Aqueous Suspensions Based on Interfacial Phenomena* Second Int. Conf. on "The Recycling of Metals", Amsterdam, 19-21 Oct., 1994 Proceedings, Edited by ASM International Europe, Brussels, pp. 111-118.
7. T.I.Török, Lj.Bokányi: *Aqueous Processing and Electrophoretic Deposition of Powders for Coating* PECO HITEST (High Technology Surface Treatments for Enhanced Cutting Properties and Wear Resistance of Powder Metallurgy Materials) Scientific Meeting, Cracow, 3-7 April, 1995. Network Proceedings pp. 1-16.
8. T.I. Török: *Basic hydrometallurgical properties of aqueous solutions of $MnCl_2$ with HCl : solubilities, volumetric data and viscosities* Acta Metallurgica Slovaca 2, 1996, 1, pp.53-60.
9. Lj. Bokányi and T.I. Török: *Separation of fine metallic particles using their Surface Properties*. Gosp. Surow. Miner., 11(4), 447-455 (1995)
10. Török T.- Ferenczi T.: *Fémátrixu kompozit bevonatok előállítása elektrokémiai módszerekkel*. microCAD '96 Nemzetközi Számítástechnikai Tudományos konferencia, Miskolc, 1996. február 29. Konf. Kiadvány, Publ. Univ.of Miskolc, Series B, Metallurgy, pp.7-12.
11. T.I. Török, R. Oláh, M. Mészáros, I. Szilassy and K. Vadasdi: *Potentials of Electrochemical Processes in Reducing Metal Content of Process Streams and Effluents* Proceedings of the 47th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), P5f -13, September 1-6. 1996, Veszprém-Balatonfüred
12. Á. Enyedi, T.I. Török: *Reclamation of transition metals from industrial effluents* microCAD '97 Nemzetközi Számítástechnikai Tudományos konferencia, Miskolc,

1997. február 26-27. Publ. Univ.of Miskolc, Section B: Metallurgy, pp.99-102.

13. T.I. Török, J. Lakatos, Lj. Bokányi, J. Škvarla: *Metal Hydroxide Precipitation - An Old Separation Technique With New Vistas*. Book of Proceedings of The Third Recycling Conference of Metals, ASM International European Council, pp.595-603, Barcelona, Spain, 11-13 June, 1997.

14. T.I. Török, J. Lakatos, J. Škvarla, M. Ďurove, Lj. Bokányi: *Heavy Metal Removal from Aquatic Solutions with MgO*
`Quo Vadis Hydrometallurgy? II.Int.Conference, 20-23 May,1998,Kosice-Herlany, Acta Metallurgica Slovaca, 4, Special Issue 1/1998. pp. 224-230.

15. T. Kékesi, T.I. Török, G.Kabelik: *Efficient hydrometallurgical removal of tin from steel scrap* `Quo Vadis Hydrometallurgy? II.` Int. Conference, 20-23 May, 1998, Kosice-Herlany, Acta Metallurgica Slovaca, 4, Spec.Issue 1/1998.pp.115-120.

16. T.I. Török, M. Lakatos Varsányi, O. Szabó, D. Hanzel: *Thermodynamical Modelling and Characterization of Vacuum Metallurgical (CVD,PVD) Deposition Processes*. GÉP, 49 (4-5), 1998. pp.6-8.

17. Török T.I.: *Vizes közegű felülettechnológiai eljárások alkalmazása*. BKL Kohászat, 132 (6-7) 1999. pp.255-258.

18. T.I. Török, Z. Fecske: *Deposition of nickel base composite coatings from aqueous suspensions*
microCAD`99 International Computer Science Conference, C: Anyagtudomány és Technológia (Section C: Materials Science and Technology) Miskolc, February 24-25, 1999. Miskolci Egyetem Innovációs és Technológia Transzfer Centruma, Miskolc, pp.153-160.

19. Kékesi T., Török T.I., Kabelik Gábor: *Bádoghulladékok kémiai és elektrokémiai óntalanítása*
BKL, Kohászat, 132(4), 1999. pp. 155-161.

20. T.I. Török, L. Bokányi: *Aqueous Chemical Precipitation and Characterisation of Nickel-Aluminium Composite Coatings* 14th Int. Corrosion Congress, 26 September-1 October, 1999. Proceedings on CD-ROM (p12), Document Transformation Technologies, Irene, South Africa

21. T. Kékesi, T. I. Török, G. Kabelik: *Extraction of tin from scrap by chemical and electrochemical methods in alkaline media*. Hydrometallurgy, 2000. pp.213-222.

22. Z. Fecske, M.L. Varsányi, T.I. Török: *Formation and Electrochemical Monitoring of Chemically Deposited Nickel-Phosphorous-Disperse Aluminium Layers*
EMCR`2000 (7th Int. Symp.on Electrochemical Methods in Corrosion Research (EFC Event No. 241), May 28-31, 2000. Budapest (Paper No.169)

23. Z. Fecske, M.L. Varsányi, T.I. Török: *Formation and Electrochemical Monitoring of Chemically Deposited Nickel-Phosphorous-Disperse Aluminium Layers*
EMCR`2000 (7th Int. Symp. on Electrochemical Methods in Corrosion Research (EFC No. 241), May 28-31, 2000. Budapest, Proceedings (on CD-ROM) Paper No. 169. (p6.)

24. Becze L., Török T.: *Cink hidrometallurgiai kinyerése acélgyártó ívkemence szállóporából* Doktoranduszok Fóruma, Miskolc, 1999. november 4-5. Kohómérnöki Kar Szekciókiadványa, 2000, pp.17-22.
25. Fecske Z., Török T.: *Felületkezelő fürdők jellemzőinek vizsgálata* Doktoranduszok Fóruma, Miskolc, 1999. november 4-5. Kohómérnöki Kar Szekciókiadványa, 2000, pp.34-39.
26. T.I.Török: *Aqueous Processing of Tin Coated Steel Substrates in View of Recovering Tin and Upgrading Tinned Steel Scrap Materials* (kézirat, előadás) KU Leuven, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Belgium, 14 June, 2000.
27. T.I. Török: *Extraction (Recovery) of Tin from Scrap by Chemical and Electro-chemical (Hydrometallurgical) Methods* (kézirat, előadás) Helsinki University of Technology, Laboratory of Metallurgy, Department of Materials and Rock Engineering Espoo, Finnország, 2000. május 9.
28. T.I. Török: *Fabrication of Metallic Powders via Pirometallurgical and Hydro-metallurgical Techniques* (kézirat, előadás) Helsinki University of Technology, Laboratory of Metallurgy, Department of Materials and Rock Engineering, Espoo, Finnország, 2000. május 10.
29. Fecske Z., J. Fransaer, Török T.: *Nikkel-alumínium összetett bevonatok kémiai redukciós leválasztása forgó korong felületére* A Miskolci Egyetem Anyag- és Kohómérnöki Karának Tudományos Ülésszaka (poszter előadás), 2000. augusztus 30-31.
30. L. Becze, H. Jalkanen, T. Török: *Assessing metallurgical processes for treating secondary materials of hot dip galvanizing (Tűzi horganyzó salakok és keménycink-tartalmú hulladék-anyagok feldolgozása)* A Miskolci Egyetem Anyag- és Kohómérnöki Karának Tudományos Ülésszaka (poszter előadás), 2000. augusztus 30-31.
31. L. Becze, T.I. Török: *Electrorefining of Zinc Bottom Dross in an Anion-Exchange Membrane Cell* Acta Metallurgica Slovaca, 4, Special Issue 4/2001 pp.29-35.
32. Becze L., Török T.: *Szennyezett cink-szulfát elektrolitok tisztítása szabályozott elektrokémiai körülmények között* Doktoranduszok Fóruma, AKK Szekciókiadványa, pp.7-12. Miskolc, 2000.okt.30.
33. Fecske Z., Török T.: *Kémiai redukciós nikkel-foszfor-alumínium összetett bevonatok jellemzése* Doktoranduszok Fóruma, AKK Szekciókiadványa, pp.13-18. Miskolc, 2000.okt.30.
34. Bán M., Török T.: *Az anhidrit-gipsz átalakulás ásvány-kőzettani és fizikai-kémiai vizsgálata.* Anyag- és Kohómérnöki Tudományok, Miskolc, 29.kötet (2001) pp.17-26.
35. Becze Levente, dr. Török Tamás István, Ferenczi Tibor, dr. Kékesi Tamás, Török Péter: *Eljárás cink visszanyerésére elektrolitos raffinálással tűzi horganyzáskor keletkező keményhorganyból és felső salakból.* 2001. november 19., P 01 05008 számú magyar szabadalmi bejelentés

36. Török T.I.: *A felülettechnikai képzés fejlesztése kémiai metallurgiai alapokon* Géptervezők és Termékfejlesztők XVII. Országos Szemináriuma kiadványa pp.17-18. MTA MAB, Miskolc, 2001. november 8-9.
37. T. Ferenczi, Á. Enyedi, L. Becze, T.I. Török, J. Rozinyák: *Recycling possibilities of zinc containing electric arc furnace dust* Acta Metallurgica Slovaca, 7, 2001, (21-26)
38. L. Becze, T.I. Török: *Zinc recovery and anode casting conditions in electrolytic refining of zinc bottom dross* Abstracts of the International Congress on European Perspectives in Mining and Metallurgy, p.81. 29 May – 1 June 2002. Vienna.
39. Z. Lenkovics, T. Török: *Forming structures processing tungsten for incandescent lamps* /Előadás a MTA VEAB „PhD hallgatók anyagtudományi napja(II)” ülésen/, Veszprém, 2002. szept. 16.
40. L. Becze, T.I. Török: *Novel Electrolytic Method for Treating Zinc Bottom Dross* ERZMETALL, 55, Nr.11, 2002, pp.606-611.
41. N. Zsadányi, T. Kékesi, T. Ferenczi, L. Becze, T. Török: *Alternative processing routes to treat zinc-containing EAF dusts* microCAD 2003 International Scientific Conference 6-7 March 2003. (ISBN 963 661 547 0; Miskolci Egyetem Innovációs és Technológia transzfer Centruma) Section C: Metallurgy pp. .65-72.
42. L. Becze, T.I. Török: *A novel application of electrowinning in a membrane cell to reclaim zinc from the bottom dross of hot dip galvanization* Proceedings, Yazawa International Symposium METALLURGICAL AND MATERIALS PROCESSING: PRINCIPLES AND TECHNOLOGIES, March 2-6, 2003 San Diego, Vol.3 Aqueous and Electrochemical Processing, Editors: F. Kongoli, K. Itagaki, Ch. Yamauchi, H.Y. Sohn, TMS, Warrendale (2003) pp. 387-395
43. T.Török, T. Kékesi, T. Ferenczi, A. Lengyel Z. Fecske and K. Héberger: *A Bayer-eljárás egyes folyamatainak és termékeinek a korszerűsítése*, A MeAKKK Első Tudományos Szemináriuma, Miskolc, 2003. június 11. Mechanika, Anyagtudomány, Publications of the University of Miskolc, special issue, 1 (2003) 57-69
44. Török T., Fecske Z.: *Korszerű fémipari felületkezelési és hulladékgazdálkodási módszerek – szakmai továbbképzés az Észak-magyarországi régióban* Kari Tudományos Konferencia, ME, Miskolc, 2003. szept. (előadás)
Kivonatoltan megjelent:
Török Tamás István: *Korszerű fémipari felületkezelési és hulladékgazdálkodási módszerek – szakmai továbbképzés az Észak-magyarországi régióban* Korrosziós figyelő, 2004, 44(2) pp.58-59., és BKL Kohászat, 2004. (137. évf.) 2. sz. pp. 33-35.
45. D. Takács, Z. Fecske, and T. Török: *Surface Staining of Some Cold Rolled Aluminium Alloys*, EUROCORR 2003 The European Corrosion Congress, September 28-October 2, 2003, Budapest, Hungary (poster presentation); and Paper No. 375 (6 pages) on CD ROM Proceedings

46. G. Csicsovszki, Z. Fecske, T.I. Tamás: *Preliminary experiments on Developing a Novel Treating Technique for Hydrochloric Acid Containing Spent Pickling Solutions*
MicroCAD 2004 Int. Conf. Kiadványa, pp.31-36.
47. G. Csicsovszki, T. Kékesi, and T.I. Török: *Ion-Exchange Membrane Techniques for the Regeneration of Industrial Process Solutions*
Quo vadis Hydrometallurgy (QVH IV.) Int. Conference, Kosice-Herlany, Slovakia
Acta Metallurgica Slovaca, 10, 2004, Special Issue 2 pp.51-59
48. T. Kékesi, T.I. Török, M.Isshiki: *Anion Exchange Behaviour of Cr, Mo and W, Facilitating their Separation and Purification in HCl Media*
Quo vadis Hydrometallurgy (QVH IV.) Int. Conference, Kosice-Herlany, Slovakia
Acta Metallurgica Slovaca, 10, 2004, Special Issue 2 pp.134-143.
49. Török T., Fecske Z., Márkus R., Takács D.: *Hidegen hengerelt alumíniumlemezek foltosodása*, Korróziós figyelő, XLIV. évf. 1 sz., 2004. pp.8-12.
50. D. Takács, L. Sziráki, Z. Fecske, T. I. Török: *Characterising Electroless Nickel layers Deposited on Surface Treated Aluminium Alloy* KSCS 2004 (4th Kurt Schwabe Corrosion Symposium on Mechanisms of Corrosion and Corrosion Prevention) June 13-17, 2004 Espoo, Finland, Proceedings (ISBN 951-22-7133-8) pp.208-214.
51. G. Csicsovszki, T. Kékesi, T.I. Török: *Selective Recovery of Zn and Fe from Spent Pickling Solutions by the Combination of Anion Exchange and Membrane Electrowinning Techniques*
Hydrometallurgy, 77 (2005) 19-28.
52. T. Kékesi, T.I. Török and Minoru Isshiki: *Anion Exchange of Chromium, Molybdenum and Tungsten Species of Various Oxidation States, Providing the Basis for Separation and Purification in HCl Solutions*
Hydrometallurgy, 77 (2005) 81-88.
53. V. Tathavadkar, A. Jha, T. Fülöp, T.I. Török, Á. Rédey: *A Comparison of the Mineralogical Characteristics and Alkali Roasting Behaviour of Red Mud of Different Origins*
REWAS 2004 (Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology), Madrid, 26-29 Sept., 2004, Edited by I. Gaballah, B. Mishra, R. Solozabal, and M. Tanaka, TMS Publ., Warrendale, 2004. Proceedings, ISBN 84-95520-04-4 Vol. I. pp.401-410.
54. G. Csicsovszki, T. Kékesi, T. I. Török: *Investigation of the Current Efficiency of Iron Deposition from HCl Solutions*
mikroCAD Int. Conf., Section D: Metallurgy, Miskolc, 2005. márc.-05.
55. D. Takács, L. Sziráki, T.I. Török: *Analysis of Bath Operation of Electroless Ni-P Deposition on AlMg2 Alloy with Polarisation Measurements* (6 oldal)
mikroCAD Int. Conf., Section D: Metallurgy Miskolc, 2005. márc.-05.
56. Takács D., Sziráki L., Török T.: *A kémiai nikkellréteg alkalmazása korrózióvédő bevonatként alumíniumötvözetben*
Korróziós figyelő, 2005. 45 (3), 77-82.

57. Török T.: *Szemelvények a fémhulladékok újrafeldolgozásáról a világban – figyelemmel a magyarországi igényekre*
BKL Kohászat, 2005. 138(2), 33-39.
58. G. Csicsovszki, T. Kékesi, T.I. Török: *Preparation of Pure Iron and Zinc Solutions from Spent HCl Pickling Liquors by Anion Exchange*. (poszterelőadás)
EuroMat Int. Conf., Sept. 5-8., 2005. Prague.
59. T.I. Török, L. Sziráki, D. Takács: *Analysis of Nickel-Phosphorous Coatings Developed After Different Pre-Treatments on an Aluminium Alloy Substrate*
Book of Abstracts Session M, O-293-M p.418.,
Eurocorr 2005 The European Corrosion Congress, Lisbon-Portugal, 4-8 September 2005.
Proceedings Paper (10 pages) published on CD-ROM.
60. Török T., Tomolya K., Kovács Á., Kavecz M., Gácsi Z.: *Forrasztott kötéssel szerelt mikroelektronikai alkatrészek vizsgálata*
INNOVÁCIÓ ÉS TUDÁS MLR-RET konf. kiadványa, Miskolc, 2005.nov.24. (ISBN 963 661 691 4) Miskolci Egyetem 2005. p55-62.
61. T. Török: *Recent research activities of non-ferrous metallurgy at University of Miskolc*
BHM (Berg- und Hüttenmännische Monatshefte) 151 (1) 33-36 (2006)
62. G. Csicsovszki, T. Kékesi, T.I. Török: *A clean method applying anion-exchange separation and membrane-electrolysis to regenerate Fe-Zn-HCl spent pickling liquors*,
EPD Congress 2006 Edited by S.M. Howard, R.L. Stephens, C.J. Newman, J.-Y.J. Hwang, A.M. Gokhale, T.T. Chen, T.P. Battle, M.L. Free, B.R. Davis, C.L. Harris, H. Henein, P.N. Anyalebechi, A.C. Powell, G.K. Krumdick, C.K. Belt, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), pp.427-436 (2006)
63. B. Buró, Z. Taszner, T. Török: *Experimental results tackling the tramp element problem in steel making* Acta Metallurgica Slovaca Waste-Secondary Raw Materials III (3rd Int. Conf. June 20-22, 2006, Strbske Pleso, Slovakia) Special Issue 12, 1/2006. pp.51-59.
64. L. Becze, T.I. Török: *A new process for treatment of zinc bottom dross*
Hydrometallurgy (közlésre leadva, 2006)
65. Takács, L. Sziráki, T.I. Török, J. Sólyom, Z. Gácsi, K. Gál-Solymos: *Effects of pre-treatments on the corrosion properties of electroless Ni-P layer deposited on AlMg2 alloy*
Surface and Coatings Technology (közlésre elfogadva, 2006)

SUMMARY

In the last fifteen years of working for the Department of Nonferrous (Extractive) Metallurgy (recently Department of Metallurgical and Foundry Engineering) it has been my major endeavour to expand the traditional research field of nonferrous extractive metallurgy into some of its immanent interdisciplinary areas, many of which are based on the same scientific and technological principles of chemical metallurgy.

My earlier scientific and research experience on the physico-chemical properties of moderately and highly concentrated aqueous and acidic solutions of metal chlorides helped pave the way for dealing with metallurgical systems and technologies related to hydrometallurgy and the application of aqueous processing techniques into the field of surface engineering as well.

Studying the precipitation phenomena in wet metallurgical systems containing transition metal cations resulted the following:

- Concentration dependence of partial molar volumes and viscosities of ternary systems $\text{MnCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ together with their significant changes near the saturation points should reflect the dominant structural fluctuations and rearrangement of solution species taking place before crystallisation in hydrometallurgical precipitation reactors.
- While investigating into the technological development of solution purification steps and the efficiency of the recovery/recycling of metal values from dilute technological solutions it was revealed that the efficiency and kinetics of the contact reduction precipitation of copper from ternary dilute solutions of copper and zinc sulfates could be intensified when the cementation reactor was coupled with ultrasonic irradiation.
- Settling properties of several transition metal hydroxide precipitates were enhanced with applying excess magnesium oxide powders, which phenomenon is, in part, due to the unique surface properties of solid magnesium oxide particles suspended even in the highly alkaline solutions so they contribute to the heteroaggregation of the fresh hydroxide precipitates.
- Developments of a novel electrometallurgical refining technique for the recovery of high purity zinc from hot dip galvanizing bottom dross as well as another novel electromembrane cell with hydrogen diffusion anode to regenerate HCl from used pickling liquors.

In the newly established Departmental Surface Processing Laboratory several surface modification phenomena (microbiological degradation, electrochemical corrosion, chromising) as well as many chemical and electrochemical precipitation processes of metals and alloys in different aquatic media were investigated and, among others, it was proved experimentally that:

- Tin dissolution rates in oxygenated NaOH solutions are controlled by the oxygen transport to the reaction interface and the removal and re-extraction of tin from tinned steel plates can be achieved via oxidative chemical dissolution as well as through electrometallurgical processing combining the anodic dissolution and the cathodic winning of tin provided the operating conditions are properly controlled in both cases.
- Disperse nickel(phosphorus)-aluminium composite layers can be deposited via a novel processing route by using electroless nickel baths mixed properly with fine aluminium powders ($< 3\mu\text{m}$) and the technological parameters as well as the basic properties of the as coated layers were tested in order to find the most promising applications for such special coatings.